

ХИМИКО –
ОКЕАНОЛОГИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОКЕАНОГРАФИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ

551.46

ХИМИКО-
ОКЕАНОЛОГИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ

2071



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1977



Сборник содержит материалы VII Всесоюзной конференции по химии морей и океанов. В нем освещены химическое взаимодействие между океаном и атмосферой, химический состав атмосферных осадков, круговорот соединений азота и фосфора, концентрирование и извлечение микроэлементов из морской воды селективными сорбентами, методы определения загрязняющих веществ и средства борьбы с нефтяными загрязнениями.

Сборник рассчитан на широкий круг специалистов в области океанологии: гидрохимиков, геохимиков и биохимиков, гидрологов, геологов, биологов, а также преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Ответственные редакторы

доктор химических наук

профессор Б.А. СКОПИНШЕВ,

кандидат географических наук

В.Н. ИВАНЕНКОВ

ХИМИКО-ОКЕАНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Утверждено к печати Океанографической комиссией Академии наук СССР

Редактор Р.А. Баранова. Обложка художника А.Г. Кобрина

Художественный редактор С.А. Литвак. Технические редакторы Е.К. Полукарова
Г.П. Каренина

Подписано к печати 5/III - 77 г. Т - 03358. Усл.печ.л. 19,6. Уч.-изд.л. 19,1
Формат 70 × 108¹/₁₆. Бумага офсетная № 1. Тираж 900 экз. Тип. зак. 1803
Цена 1р. 97к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
1-я типография издательства "Наука", 199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник "Химико-океанологические исследования" представляет собой материалы VII Всесоюзной конференции по химии океана, состоявшейся в Москве в марте 1975 г.

Признано целесообразным присвоить единое название сборникам материалов Всесоюзных конференций по химии океана - "Химико-океанологические исследования", различающимся годом издания. Данное решение обосновывается тем, что в конечном итоге на всех конференциях была и будет в ближайшее время единая проблематика химической океанологии. Различия в названиях предшествующих сборников носили формальный характер и не различались по проблематике.

В связи с изложенным необходимо напомнить названия сборников предшествующих шести конференций:

- I конференция - "Химия моря" (1960);
- II конференция - "Химические процессы в морях и океанах" (1966);
- III конференция - "Химические ресурсы морей и океанов" (1970);
- IV конференция - "Исследования по теоретической и прикладной химии моря" (1972);
- V конференция - "Химия морей и океанов" (1973);
- VI конференция - "Химико-океанографические исследования морей и океанов" (1975).

Настоящий сборник посвящен исследованиям химического обмена между океаном и атмосферой, океаном и сушей; изучению распределения химических элементов, скоростей и направлений химических процессов в водной толще океанов и морей; работам по состоянию химического загрязнения и самоочищения морских вод; исследованию органического вещества и химического состава иловых вод и донных осадков морей и океанов; методам химического анализа морских вод и донных осадков.

Все тридцать работ вносят определенный вклад в развитие химической океанологии. Из них следует особо отметить исследования, подытоживающие большой фактический материал за многие годы. Это работы по выносу натрия и калия с речным стоком в моря СССР, по закономерностям распределения хлорид-ионов в водах Каспийского моря, по формированию химического состава иловых вод Черного моря, по органическому фосфору в водах Индийского океана, по органическому веществу осадков Каспийского моря. Следует также отметить новые работы по исследованию скоростей поступления кислорода в атмосферу из пересыщенной морской воды, по изучению процессов, управляющих распределением кислорода в океане, по объяснению механизма образования и существования максимумов и минимумов кислорода в водной толще

океана, по кинетике трансформации природных и антропогенных веществ.

Ряд работ имеет непосредственное практическое значение. В них предлагаются новые методы химического анализа серы в донных осадках, рекомендуется электрофлотация для концентрирования металлов из морской воды и сорбционное концентрирование ряда микроэлементов для их определения в морской воде, выводится зависимость между эмульгирующими свойствами поверхностно-активных веществ и соленостью морской воды.

Надеемся, что данный сборник представит определенный интерес для широкого круга океанологов – гидрохимиков, геохимиков, биохимиков и гидробиологов.

СКОРОСТЬ ПОСТУПЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В АТМОСФЕРУ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННОЙ МОРСКОЙ ВОДЫ

Океан является резервуаром и поставщиком значительных масс кислорода в атмосферу. По подсчетам А.П. Виноградова [1], ежегодно в активном слое океанской воды образуется $5 \cdot 10^{10}$ т фотосинтетического кислорода. Весьма велики запасы растворенного в морской воде кислорода. Если принять объем Мирового океана равным $1370 \cdot 10^6$ км³, а среднее количество растворенного кислорода — 5 мл/л, то его запас будет примерно соответствовать $979 \cdot 10^{10}$ т.

Общий баланс кислорода в системе океан-атмосфера зависит от скорости продуцирования O_2 в слое фотосинтеза и суммарной диффузии газа через границу раздела фаз и в более глубокие слои воды.

Оценивая скорости диффузии кислорода в лабораторных условиях, можно более четко представить механизм выравнивания парциальных давлений в двух средах и оценить положительный вклад океана в восстановление кислородного равновесия в атмосфере.

Как известно, диффузия в жидких средах из-за большей плотности упаковки молекул в конденсированной фазе имеет величину коэффициента диффузии D_{12} порядка 10^{-4} от аналогичной величины D_{12} в газовых системах [2, 3].

Первое упоминание об экспериментальном определении скорости поступления O_2 через поверхность раздела фаз морская вода-атмосфера встречается в работах А. Крога [8], У. Аденей и Х. Беккера [5]. В частности, А. Круг получил скорость перехода кислорода из морской воды в атмосферу, равную $0,0776$ мл/мин·см², или $1,29 \cdot 10^{-3}$ мл/сек·см², при температуре воды 37°C . Последняя величина меньше коэффициента диффузии в газах примерно на один порядок, больше тех же показателей для жидкости приблизительно на два порядка [5].

У. Аденей [6] вывел формулу, характеризующую скорость поступления из морской воды кислорода в мл/мин·см²:

$$V = 9,6 (t^\circ + 36) (a - x) 10^{-6},$$

где V — скорость, мл O_2 /мин·см²; t — температура, $^\circ\text{C}$; a — насыщающая концентрация O_2 при данной температуре и солености, мл/л; x — текущая концентрация O_2 , мл/л.

Н. Дорсей [7] вычислил коэффициент диффузии кислорода, который, как оказалось, соответствует $0,017$ см³/мин·см². Через месяц, согласно А. Крогу и Н. Дорсею, океан теряет от $7,3 \cdot 10^6$ до $33,5 \cdot 10^6$ мл/л·м² поверхности при положительных разностях концентраций кислорода и разностях температур, аналогичных экспериментальным.

В.В. Шулейкин [4] показал, что коэффициенты турбулентной вязкости, температуропроводности и турбулентной диффузии в океане не являются константами среды, по своим величинам они значительно превосходят молекулярные коэффициенты и зависят от направлений. Так, если коэффициенты ν_z , K_z и D_z в вертикальном направлении колеблются незначительно, то по горизонтали они изменяются от 10^5 до 10^8 см²/сек.

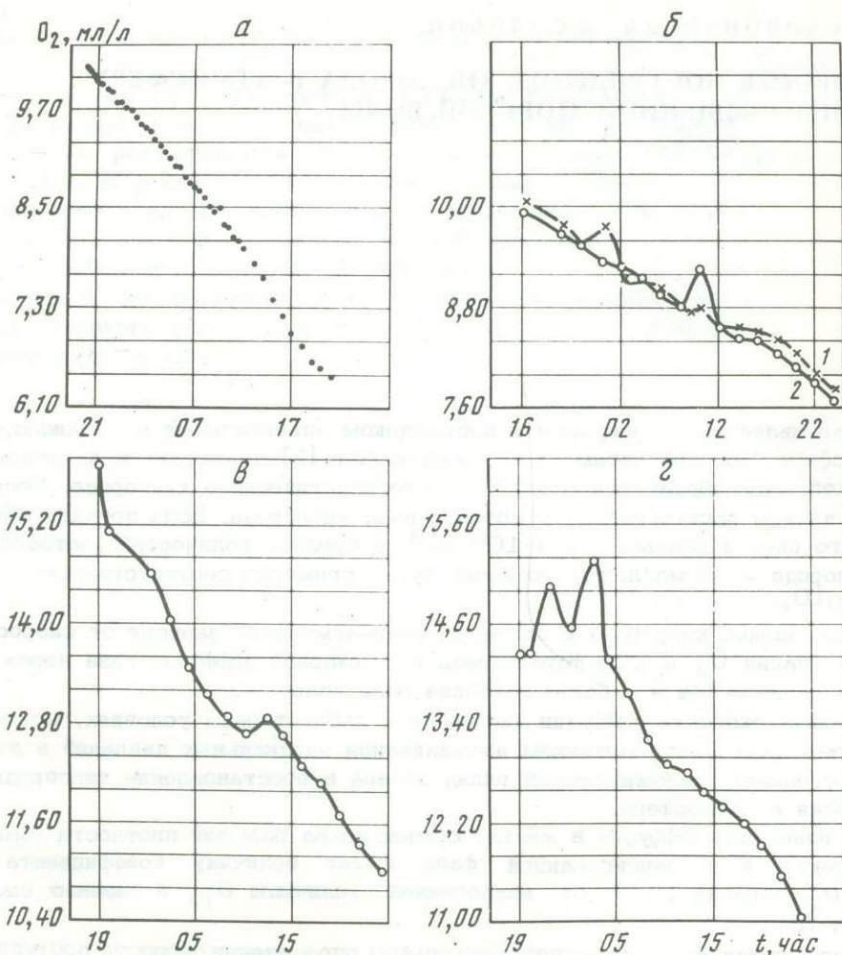


Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации кислорода в пересыщенной морской воде

а - при постоянной температуре (20°); б: 1 - на поверхности; 2 - у дна сосуда; в - на поверхности сосуда, помещенного в тающий лед; г - у дна того же сосуда

Морская вода в широком смысле слова является великолепным полигоном, на котором испытываются все виды диффузии. Выравнивание концентраций за счет диффузии растворенных неорганических, органических веществ и газов, передвижение больших негидратированных молекул и частиц, непрерывный процесс концентрирования и упорядочения органических структур в слое фотосинтеза создают условия для непрерывного обмена веществом и энергией между верхними и нижними слоями океана.

Из представленного краткого обзора видно, что вопрос о диффузии кислорода как в эксперименте, так и в море нельзя считать решенным. В этой связи нами была предпринята попытка определить скорость диффузии кислорода из морской воды в лабораторных условиях и на суточных станциях, выполненных на различных широтах в Северном Ледовитом, Атлантическом и Индийском океанах.

Экспериментально скорость поступления кислорода из пересыщенной морской воды исследовали в лабораторных условиях в нескольких вариантах. В первой серии опытов использовали цилиндрические сосуды емкостью 24,6 л, заполненные морской водой, пересыщенной кислородом до 180-235%. Пробы отбирали сифоном в кислородные склянки объемом от 104 до 120 мл

у поверхности, в середине сосуда и у дна. Содержание кислорода определяли методом Винклера, насыщение — по Фоксу. Параллельно регистрировали температуру и соленость воды, влажность и температуру воздуха, атмосферное давление.

Во второй серии использовали четыре сосуда цилиндрической формы различной высоты и диаметра, а также сосуд в виде ванны с большим зеркалом воды, но с меньшей, чем в цилиндрах, глубиной слоя. С целью минимального уменьшения испытываемого объема пробы из цилиндрических сосудов отбирали через 4 часа, из ванны — через 2 часа. Результаты наблюдений обрабатывали по методу наименьших квадратов, после чего определяли производную полинома второй степени.

Эксперименты показали, что уменьшение концентрации кислорода в морской воде при ее пересыщении от 234–181 до 140% происходит линейно (отбор проб производили с интервалами от 15 мин. до 1 часа) (рис. 1,а), в среднем со скоростями $4,3 \cdot 10^{-5}$ мл/л·сек⁻¹ при 18–20°C и $3,6 \cdot 10^{-5}$ мл/л·сек⁻¹ при 8–9°C. Скорости рассчитаны как отношение конечных приращений $\Delta C/\Delta t$. Тенденция к линейному изменению содержания кислорода сохраняется и при нарушениях термического режима (рис. 1,в,г). Некоторое увеличение значений на кинетических кривых обусловлено, по нашему мнению, статистическим разбросом данных.

В задачу второй серии опытов входило проследить уменьшение концентраций от пересыщающих до равновесных в пределах, наблюдаемых в исследуемых нами морских регионах.

Кривые, отражающие кинетику деструкционных процессов в морской воде от 130% содержания O₂ до 100–95%, представлены на рис. 2 и 3, а эмпирические формулы, описывающие эти кривые, сведены в табл. 1. В этой же таблице приведены производные от функции и указаны границы применимости частных формул для оценки концентраций и скорости изменения содержания кислорода, а также формулы зависимости скорости убыли кислорода от его концентраций. Таким образом, результаты экспериментов показывают, что при

Таблица 1

Частный вид полиномов второй степени и их производных, отражающих убыль кислорода в морской воде

Номер опыта	Уравнение	Диапазон концентраций	
		мл/л	%
1	$[O_2] = 7,33 - 0,06 \lg t - 0,7809 (\lg t)^2$	7,35–5,43	-
	$d[O_2]/dt = 0,00635 e^{0,877[O_2]} + 0,1$	6,95–5,76	-
	$[O_2] = 133,06 - 6,51 \lg t - 9,80 (\lg t)^2$	-	101,0–133,0
2	$[O_2] = 7,46 - 0,51 \lg t - 0,59 (\lg t)^2$	7,45–5,10	-
	$d[O_2]/dt = 0,00060 e^{1,233[O_2]} + 0,5$	6,97–5,64	-
	$[O_2] = 132,31 - 4,58 \lg t - (12,23 \lg t)^2$	-	93,5–132,3
3	$[O_2] = 7,26 + 0,36 \lg t - 0,98 (\lg t)^2$	7,30–5,86	-
	$d[O_2]/dt = 0,00249 e^{0,964[O_2]} + 0,4$	7,02–5,94	-
	$[O_2] = 131,99 + 3,77 \lg t - 15,02 (\lg t)^2$	-	99,5–132,0
4	$[O_2] = 7,65 + 0,104 \lg t - 0,98 (\lg t)^2$	7,70–5,50	-
	$d[O_2]/dt = 0,0081 e^{0,8074[O_2]} + 0,3$	7,30–5,95	-
5	$[O_2] = 7,73 - 1,14 \lg t - 0,34 (\lg t)^2$	7,72–5,40	-
	$d[O_2]/dt = 0,00554 e^{0,967[O_2]} - 0,1$	6,96–5,54	-

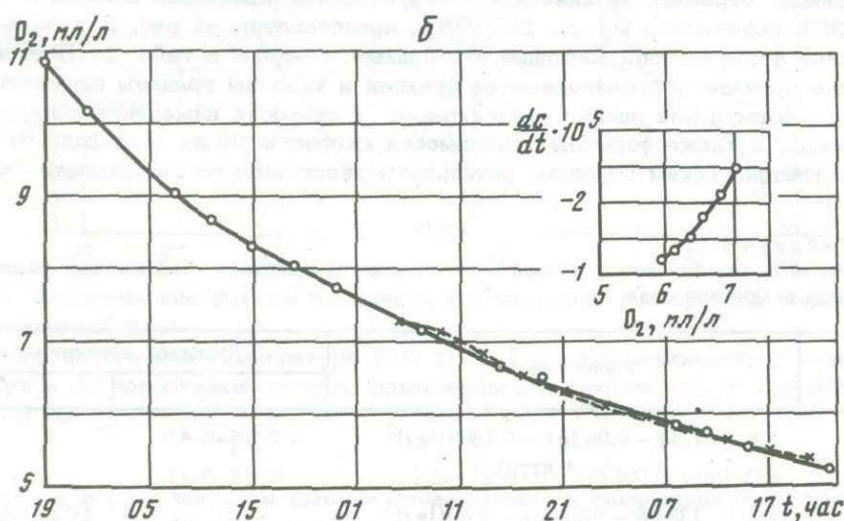
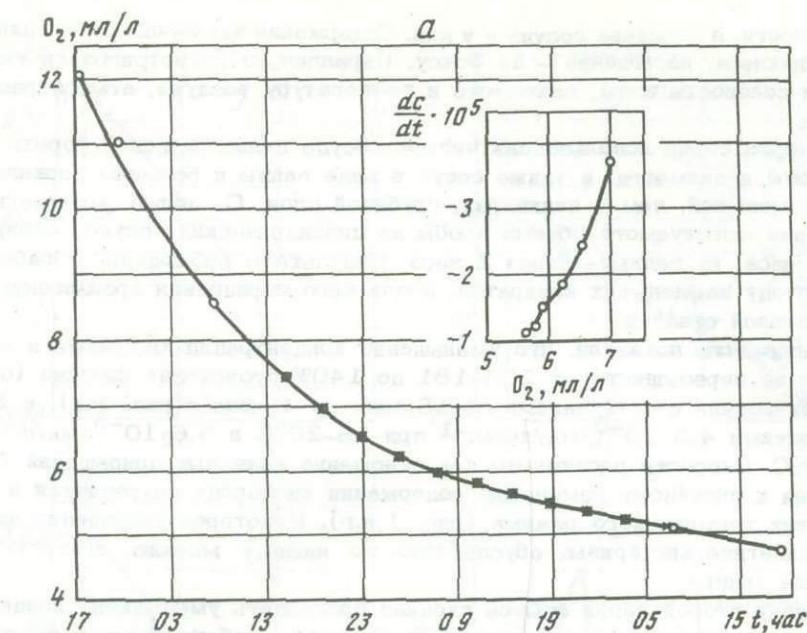


Рис. 2.

понижении насыщения (меньше 140–130%) линейная зависимость концентрации кислорода от времени переходит в экспоненциальную.

В таблице 2 приведены величины скорости изменения концентрации кислорода, рассчитанные как dC/dt , и их значения, пересчитанные на единицу площади (W). За величину площади принималась поверхность шара объемом в 1 л. С введением температурного коэффициента Вант-Гоффа ($Q_{10} = 2,308$) порядок величин скорости (W_1) уменьшается, т.е. с уменьшением температуры на 10° убыль кислорода замедляется.

В таблице 3 для сравнения приведены значения скоростей в тех же опытах, рассчитанные по разностям содержания кислорода в определенном объеме и с учетом площади, через которую происходит обмен с атмосферой (площадь поверхности сосуда).

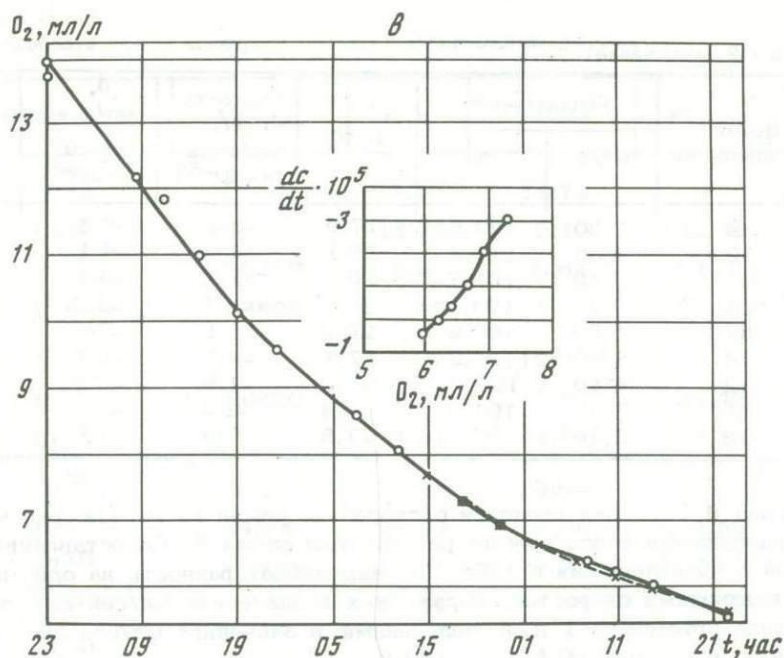


Рис. 2. Изменение со временем содержания кислорода в пробе морской воды и зависимость скорости убыли кислорода от его концентрации

а - опыт 2; б - опыт 3; в - опыт 4 (см. табл.1); расчетная кривая представлена пунктиром

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные значения скорости диффузии кислорода

Номер опыта	Время опыта, час	Концентрация		$t, ^\circ\text{C}$	Скорость dC/dt , мл/л·сек ($n \cdot 10^{-5}$)	W , $\frac{\text{мл/л}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2}$ ($n \cdot 10^{-8}$)	W_1 , мл/л·сек ($n \cdot 10^{-6}$)
		мл/л	%				
1	4	8,75	157,5	17,2	-3,0	-6,2	-1,3
	12	7,75	141,0	18,0	-1,8	-3,7	-7,8
	20	6,95	125,8	17,5	-1,3	-2,7	-5,5
	28	6,37	114,5	17,5	-1,0	-2,1	-4,3
	40	5,75	104,7	18,0	-0,8	-1,7	-3,5
	48	5,44	101,7	19,9	-0,7	-1,4	-3,0
2	4	6,97	125,2	17,4	-3,7	-7,6	-1,6
	12	6,20	114,0	17,4	-1,8	-3,7	-7,8
	20	5,78	104,5	17,5	-1,2	-2,5	-5,2
	28	5,50	99,0	17,4	-1,0	-2,1	-4,3
	40	5,11	95,5	17,5	-0,7	-1,4	-3,0
	48	4,83	92,5	20,0	-0,6	-1,2	-2,6
3	4	7,04	127,5	18,0	-2,5	-5,2	-1,1
	12	6,53	119,2	18,3	-1,8	-3,7	-7,8
	20	6,12	112,4	18,8	-1,3	-2,7	-5,6
	28	5,76	106,0	18,5	-1,1	-2,3	-4,8
	40	5,25	99,0	20,8	-0,8	-1,7	-3,5

Таблица 2 (окончание)

Номер опыта	Время опыта, час	Концентрация		$t, ^\circ\text{C}$	Скорость $\frac{dC}{dt}$, мл/л·сек ($n \cdot 10^{-5}$)	$\frac{W_2}{\text{сек} \cdot \text{см}^2}$ ($n \cdot 10^{-8}$)	W_1 , мл/л·сек ($n \cdot 10^{-6}$)
		мл/л	%				
4	4	7,30	127,5	17,9	-3,2	-6,6	-1,4
	12	6,66	116,8	18,1	-2,0	-4,1	-8,7
	20	6,20	109,7	18,5	-1,5	-3,1	-6,5
	28	5,75	104,1	20,1	-1,2	-2,5	-5,2
	32	5,50	100,2	20,2	-1,1	-2,3	-4,8
5	4	6,96	125,2	17,8	-4,7	-9,7	-2,0
	12	6,10	109,0	17,0	-1,9	-3,9	-8,2
	20	5,62	101,5	17,8	-1,2	-2,5	-5,2
	28	5,40	97,6	17,8	-0,9	-1,9	-3,9

Таблица 4 содержит сведения о скоростях убыли кислорода, рассчитанных тремя различными способами по результатам опыта 5. Сопоставление этих значений с приведенными в табл. 2 обнаруживает разность на один порядок между величинами скоростей, выраженных в значениях мл/сек·см² поверхности шара объемом в 1 л, и величинами в значениях мл/сек·см² поверхности воды в сосуде.

Как видно из приведенных данных, средняя скорость убыли кислорода из пересыщенной (до 130%) морской воды в атмосферу в лабораторных условиях² изменяется в пределах $0,6-4,7 \cdot 10^{-5}$ мл/л·сек или $1,1-8,5 \cdot 10^{-7}$ мл/сек·см² плоской поверхности.

В "линейной" стадии процесса убыли содержания кислорода (191-135%) скорости на порядок выше (табл. 5), чем в "экспоненциальной".

Для достижения стабилизации содержания кислорода в различных объемах воды понадобилось от 36 до 60 час. в зависимости от степени пересыщения и размеров площади обмена.

Поступление кислорода из воды в атмосферу в природных условиях исследовалось по наблюдениям за суточным ходом кислородонасыщения в период вегетации фитопланктона на суточных станциях, выполненных в Норвежском море, на акватории Атлантического и Индийского океанов (табл. 6). На основе этих наблюдений с использованием интегралов второго рода рассчитывался суммарный коэффициент диффузии через границу океан-атмосфера.

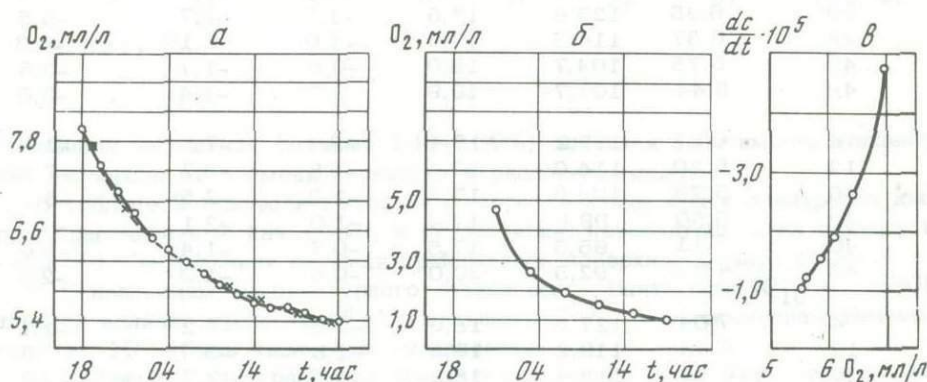


Рис. 3. Кинетические кривые изменения концентрации кислорода в морской воде (а, б) и зависимость скорости убыли кислорода от его концентрации (в) (опыт 5)

Таблица 3

Расчет скорости убыли кислорода по экспериментальным данным

Номер опыта	Время суток	$\Delta \tau$, сек	V , л	C , мл/л	$V C$, мл	t , °C
1	15 ⁴⁵		17,10	18,72		17,5
	15 ⁴⁵		15,20	9,40	142,88	17,4
	17 ⁰⁰	90900	13,93	6,64	92,50	17,5
	17 ²⁰	87600	12,35	5,40	66,69	19,9
2	17 ³⁵		9,50	12,07		17,2
	17 ⁰⁰	86400	6,27	5,50	34,48	17,4
	17 ⁰⁰		4,94	4,74	23,42	20,0
3	19 ⁰²		23,38	10,88		18,0
	15 ⁰⁰	94200	21,03	8,30	174,55	18,0
	17 ¹⁰	87000	17,41	6,50	113,16	18,3
	17 ²⁰		14,11	5,39	76,05	20,7
4	23 ⁰⁰		23,51	14,00		18,2
	17 ¹⁰	87000	17,27	7,30	126,07	17,9
	17 ²⁰		14,38	5,76	82,83	20,1

Таблица 3 (окончание)

Номер опыта	Время суток	$\Delta \tau$, сек	$\Delta[V C]$, мл	$\frac{\Delta[V C]}{S}$, мл/см ²	$\frac{\Delta V C}{-S t}$, мл/сек·см ² ($n \cdot 10^{-7}$)
1	15 ⁴⁵				
	15 ⁴⁵				
	17 ⁰⁰	90900	50,38	0,079570	8,8
	17 ²⁰	87600	25,81	0,040764	4,7
2	17 ³⁵				
	17 ⁰⁰	86400	11,06	0,029109	3,4
	17 ⁰⁰				
3	19 ⁰²				
	15 ⁰⁰	94200	61,39	0,13577	14,4
	17 ¹⁰	87000	37,11	0,082072	9,4
	17 ²⁰				
4	23 ⁰⁰				
	17 ¹⁰	87000	43,24	0,095629	11,0
	17 ²⁰				

Таблица 4

Расчет скорости убыли кислорода по экспериментальным данным 5-го опыта

Время суток	V, л	C, мл/л	VC, мл	t, °C	$\Delta[VC]$, мл
18	24,6	7,95	195,57		
19	24,3	7,71	187,35	18,1	8,22
20	24,1	7,47	180,03	18,0	7,32
22	24,0	7,12	170,88	17,9	9,15
00	23,7	6,82	161,63	17,7	9,25
02	23,5	6,50	152,75	17,4	8,88
04	23,2	6,35	147,32	17,1	5,43
06	23,0	6,18	142,14	17,0	5,18
08	22,7	6,02	136,65	17,0	5,49
10	22,6	5,95	134,47	17,2	2,18
12	22,2	5,75	127,65	17,4	6,82
14	22,1	5,65	124,86	17,5	2,79
16	22,0	5,58	122,76	17,8	2,10
18	21,6	5,58	120,53	18,0	2,23
20	21,5	5,49	118,04	18,0	2,49
22	21,2	5,41	114,69	17,9	3,35
00	21,0	5,39	113,19	17,8	1,50

Таблица 4 (окончание)

Время суток	$\frac{\Delta[VC]}{S}$, мл/см ² ($n \cdot 10^{-2}$)	$\frac{\Delta[VC]}{S\Delta t}$, мл/сек·см ² ($n \cdot 10^{-7}$)	$\frac{\Delta C}{\Delta t}$, мл/л·сек ($n \cdot 10^{-5}$)	$\frac{\Delta C}{\Delta t S}$, мл/сек·см ² ($n \cdot 10^{-8}$)
18				
19	0,306	8,5	6,7	14
20	0,272	7,6	6,7	14
22	0,340	4,7	4,9	10
00	0,344	4,8	4,2	8,7
02	0,330	4,6	4,3	8,9
04	0,202	2,8	2,2	4,5
06	0,192	2,7	2,4	5,0
08	0,204	2,8	2,2	4,5
10	0,081	1,1	1,0	2,1
12	0,254	3,5	2,8	5,8
14	0,104	1,4	1,3	2,7
16	0,078	1,1	1,0	2,1
18	0,083	1,2		
20	0,093	1,3	1,2	2,5
22	0,124	1,7	1,1	2,3
00	0,056	0,77	0,3	0,62

Таблица 5

Расчет скорости убыли кислорода по экспериментальным данным при постоянной температуре* в диапазоне пересыщения 135-191%

Время суток	V, л	C, мл/л	VC, мл	$\Delta[VC]$	$\frac{\Delta[VC]}{S}$	$\frac{\Delta[VC]}{St}$, сек ($n \cdot 10^{-6}$)
20	24,13	10,24	247,09			
21	23,00	10,07	231,61	15,48	0,0342	9,5
22	22,42	9,96	223,30	8,31	0,0184	5,1
23	21,86	9,78	213,79	9,51	0,0210	5,8
00	21,29	9,73	207,15	6,64	0,0147	4,1
01	20,71	9,60	198,82	8,33	0,0184	5,1
02	20,15	9,48	191,02	7,80	0,0172	4,8
03	19,58	9,33	182,68	8,34	0,0184	5,1
04	19,01	9,18	174,51	8,17	0,0181	5,0
05	18,45	9,00	166,05	8,46	0,0187	5,2
06	17,87	8,86	158,33	7,72	0,0171	4,7
07	17,31	8,76	151,64	6,69	0,0148	4,1
08	16,73	8,63	144,38	7,26	0,0161	4,5
09	16,17	8,44	136,47	7,91	0,0175	4,9
10	15,60	8,29	129,32	7,15	0,0158	4,4
11	15,03	8,15	122,49	6,83	0,0151	4,2
12	14,46	7,99	115,54	6,95	0,0154	4,3
13	14,17	7,83	110,95	4,59	0,0102	2,8
14	13,88	7,66	106,32	4,63	0,0102	2,8
15	13,60	7,40	100,64	5,68	0,0126	3,5
16	13,32	7,20	95,90	4,74	0,0105	2,9
17	13,04	7,00	91,28	4,62	0,0102	2,8
18	12,74	6,84	87,14	4,14	0,0092	2,5
19	12,46	6,67	83,11	4,03	0,0089	2,5
20	12,18	6,58	80,14	2,97	0,0066	1,8
21	11,88	6,48	76,98	3,16	0,0070	1,9

* При температуре лаборатории 18°C.

График связи между высотой Солнца над горизонтом и величиной пересыщения воды кислородом (ΔO_2) имеет вид петлеобразных замкнутых кривых. Эти кривые есть траектории некоторых точек с координатами $x = h_0$ и $y = \Delta O_2$. Если колебания этих величин происходят синхронно, то зависимость между ними в декартовой системе координат имеет вид эллипса. Это дает основание аппроксимировать зависимость между наблюдаемыми h_0 и ΔO_2 уравнением эллипса.

Пусть дано уравнение эллипса в параметрической форме:

$$x = a \sin t, \quad y = b \cos t.$$

Предположим далее, что точке M отвечает некоторое значение $t = a$ и $0 < a \leq \pi/2$. По формуле длины дуги плоской кривой находим

$$l = \int_0^a \sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2} dt = \int_{\pi/2-a}^{\pi/2} \sqrt{a^2 - (a^2 - b^2) \sin^2 \phi} d\phi = a \int_{\pi/2-a}^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \phi} d\phi =$$

$$= a \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \phi} d\phi - a \int_0^{\pi/2-a} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \phi} d\phi,$$

где $k^2 = (a^2 - b^2)/a^2 = \epsilon^2$; ϵ - эксцентриситет эллипса.

Следовательно,

$$l = aE(\pi/2, \epsilon) - aE(\pi/2 - a, \epsilon).$$

Таблица 6

Параметры эллипсов и показатель суммарной диффузии кислорода по данным

Координаты станций, район и дата выполнения	Горизонт, м	$t, ^\circ\text{C}$	Угол на- клона оси эллипса, град.	Эксцентри- ситет
$\phi = 48^{\circ}18'$ с.ш.	0	$4,98 \pm 0,06$	13	0,827
$\lambda = 70^{\circ}12' 8''$ в.д.	10	$4,96 \pm 0,04$	18	0,842
Индийский океан	20	$4,95 \pm 0,04$	15	0,745
10-11.03.72	30	$4,94 \pm 0,02$	9	0,797
	50	$4,90 \pm 0,02$	12	0,775
	100	$2,71 \pm 0,02$	3	0,706
$\phi = 00^{\circ}04'$ с.ш.	0	$27,15 \pm 0,27$	10	0,768
$\lambda = 26^{\circ}00'$ з.д.	10	$27,05 \pm 0,18$	1	0,627
Центральная Атлантика	20	$26,87 \pm 0,12$	4	0,538
3-4.12.72	30	$26,77 \pm 0,12$	24	0,917
	50	$26,49 \pm 0,09$	35	0,856
	75	$21,32 \pm 2,19$	146	0,518
$\phi = 44^{\circ}35'$ с.ш.	0	$12,48 \pm 0,09$	154	0,778
$\lambda = 33^{\circ}50'$ з.д.	10	$12,49 \pm 0,08$	170	0,813
Атлантический океан	20	$12,48 \pm 0,09$	173	0,869
7.3.73	30	$12,48 \pm 0,10$	157	0,713
	50	$12,49 \pm 0,08$	151	0,620
$\phi = 62^{\circ}47'$ с.ш.	20	$7,68 \pm 0,11$	123	0,906
$\lambda = 06^{\circ}26'$ з.д.	35	$7,02 \pm 0,14$	290	0,950
Норвежское море	50	$6,36 \pm 0,16$	123	0,970
12-13.06.67				
$\phi = 63^{\circ}56'$ с.ш.	25	$8,84 \pm 0,09$	77	0,899
$\lambda = 09^{\circ}00'$ з.д.				
Норвежское море				
9-10.06.60				
$\phi = 66^{\circ}08'$ с.ш.	20	$2,97 \pm 1,47$	100	0,958
$\lambda = 13^{\circ}24'$ з.д.	50	$1,15 \pm 0,11$	80	0,948
Норвежское море				
18-19.06.66				
$\phi = 26^{\circ}56'$ ю.ш.	0	$14,53 \pm 0,49$	137	0,709
$\lambda = 14^{\circ}36' 4''$ в.д.	30	$13,89 \pm 0,42$	25	0,745
Гвинейский залив	50	$13,19 \pm 0,27$	165	0,790
25-26.04.72	100	$11,98 \pm 0,23$	163	0,812

В частности, при $a = \pi/2$ получим длину дуги $1/4$ эллипса

$$l = aE(\pi/2, \epsilon).$$

Тогда полный нормальный эллиптический интеграл Лежандра II рода записывается как

$$E(k, \pi/2) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \phi} d\phi.$$

наблюдений на суточных станциях

Длина 1/4 дуги эллипса	Длина 1/2 дуги эллипса	Первичная продукция мгС/м ³ . сутки ⁻¹	Коэффициент суммарной диффузии, мл/см ² . сутки (n · 10 ⁻³)	Коэффициент суммарной диффузии, мл/см ² . сек (n · 10 ⁻⁶)
1,255	2,510	7,012	5,197	1,444
1,241	2,483	7,143	5,142	1,428
1,323	2,647	7,504	5,481	1,523
1,282	2,563	7,160	5,307	1,474
1,300	2,599	7,040	5,382	1,495
1,352	2,705	2,044	5,601	1,556
1,306	2,612	5,528	5,409	1,503
1,403	2,806	5,995	5,810	1,614
1,450	2,900	6,185	6,005	1,668
1,164	2,327	4,924	4,818	1,338
1,227	2,455	4,330	5,084	1,412
1,460	2,919	3,088	6,044	1,679
1,298	2,596	6,590	5,375	1,493
1,268	2,535	6,437	5,249	1,458
1,214	2,428	4,845	5,028	1,397
1,347	2,694	5,182	5,578	1,549
1,407	2,814	5,414	5,827	1,619
1,176	2,352	5,897	4,870	1,353
1,123	2,247	5,324	4,653	1,293
1,099	2,198	3,877	4,551	1,264
1,183	2,366	8,514	4,899	1,361
1,114	2,227	4,335	4,611	1,281
1,126	2,252	2,290	4,663	1,295
1,350	2,700	3,808	5,591	1,553
1,323	2,647	7,778	5,481	1,523
1,287	2,575	2,476	5,332	1,481
1,269	2,537	10,736	5,253	1,459

Для $k^2 < 1$ (1/4 длины дуги эллипса)

$$E(k) = \frac{\pi}{2} F\left(-\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 1; k^2\right) = \frac{\pi}{2} \left[1 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 k^2 - \left(\frac{1.3}{2.4}\right)^2 \frac{k^4}{3} - \left(\frac{1.5}{2.8}\right)^2 \frac{k^6}{5} - \dots \right],$$

или

$$E(k) = \frac{\pi}{2} \left[1 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 k^2 - \dots - \left(\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{2n-1}{2n}\right)^2 \frac{k^{2n}}{2n-1} \right].$$

Эллиптический интеграл вычислялся приближенно на ЭВМ "Мир-2". После нахождения $1/4$ и $1/2$ дуги эллипса принимали последнее значение за показатель суточной продукции кислорода, вводили коэффициент $0,529$ перевода мл/л O_2 в мг С/л и масштабный коэффициент ρ . Неравномерность кислородонасыщения водных масс на различных глубинах учли, составив графики вертикального распределения ΔO_2 на каждой станции и вычислив поправочные коэффициенты. При этом за единицу мы приняли $\Delta O_2 = 0$ и величины первичной продукции умножали (при положительных ΔO_2) или делили (при отрицательных ΔO_2) на поправочный коэффициент, например на $2,5$ при $\Delta O_2 = 1$ и $\Delta O_2 = -1$. Нисходящая часть дуги эллипса ($1/2 \sim$) описывает, по нашему мнению, диффузию кислорода от места его образования. Приняв это предположение за рабочую гипотезу, произвели расчеты скорости выхода O_2 через 1 см^2 поверхности сферы, имеющей объем 1000 см^3 .

Результаты наблюдений за температурой на суточных станциях, значения дуг эллипса, первичная продукция и величины диффузии представлены в табл. 6.

Как видно из приведенных данных, величина скорости убыли кислорода, рассчитанная по наблюдениям в природных условиях, совпадает с таковой в условиях эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П. Газовый режим Земли. М., "Наука", 1967.
2. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М., "Наука", 1970.
3. Рид Т., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. М., "Химия", 1971.
4. Шулейкин В.В. Физика моря. М., "Наука", 1968.
5. Adeney W.E., Becker H.G. The determination of the rate of solution of atmospheric nitrogen and oxygen by water. P. II - Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., v.15, 1920.
6. Adeney W.E. The dilution method of sewage disposal. Cambridge, 1928.
7. Dorsey N.E. Properties of ordinary water substance. N.Y., Reinhold, 1940.
8. Krogh A. Some experiments on the invasion of oxygen and carbonic-oxide into water. - Scand. Arch. Physiol., v.23, 1910.

ВЫНОС НАТРИЯ И КАЛИЯ С РЕЧНЫМ СТОКОМ В МОРСКИЕ БАССЕЙНЫ СССР

Недостаточный объем сведений по стоку натрия и калия в морские бассейны затрудняет более глубокое познание особенностей миграции этих элементов в общем круговороте веществ в океане, масштабов участия в жизнедеятельности гидробионтов и многих других процессах.

В Гидрохимическом институте в течение ряда лет исследуется содержание натрия и калия в речных водах с помощью пламенной фотометрии. Результаты исследования содержания калия и натрия в воде приустьевых частей наиболее крупных рек в различные гидрологические фазы послужили основой для расчета речного стока натрия и калия в морские бассейны с территории СССР (см. таблицу).

Сток натрия и калия рассчитывали прямым методом по формуле $R_u = R_b C$, где R_b — водный сток; C — концентрация ионов. Средние концентрации ионов за расчетный период находили интерполяцией на графике изменения концентрации иона во времени: $C = f(t)$ [1, 4]. Водный сток вычисляли на основе гидрографа, построенного по многолетним среднемесячным расходам.

Сток щелочных металлов отдельных речных бассейнов на территории СССР разнообразен. Количество выносимого натрия измеряется тысячами, десятками тысяч и даже миллионами тонн в год. Ионный сток калия представлен значительно меньшими величинами — от единиц тонн до сотен тысяч тонн.

Ионный сток натрия и калия меняется в течение года в соответствии с водным режимом реки. Для калия эти изменения в течение года определяются в основном внутригодовыми колебаниями водного стока. Это связано со значительно меньшими изменениями концентрации K^+ в воде по сравнению с изменением расходов воды. В отличие от калия, колебания ионного стока натрия в значительной мере зависят не только от водного режима, но и от изменения концентрации натрия в речной воде.

Для большинства рек европейской территории Советского Союза наблюдается высокий ионный сток калия в теплую часть года с преобладанием в весенний сезон. На севере на весенний сезон приходится 50–68% от годового ионного стока калия, а на летне-осенний — 26–42%. Незначительная часть приходится на зимний сезон — 6–10%. Такое распределение стока калия определяется водностью этих рек в различные сезоны. По данным К. П. Воскресенского, весенний сток этих рек составляет 50–60%, летом и осенью — 30–40% и зимой — 5–10% от годового водного стока [2].

Повышенный ионный сток натрия в реках севера европейской территории СССР также в основном наблюдается весной. У некоторых рек этого района за счет роста концентрации ионный сток натрия увеличивается в летне-осенний период, когда водный сток ниже, чем весной (Дон, Волга).

В летне-осенний период наблюдается преобладание ионного стока щелочных металлов у рек, находящихся в суровых климатических условиях, в результате чего весеннее половодье наступает поздно и захватывает летний период (низовья рек Печоры, Оби, Лены, Енисея, реки Индигирка, Колыма, Анадырь).

Максимальный сток Na^+ и K^+ в летне-осенний период наблюдается и на реках с половодьем в летнюю часть года, питающихся вечными снегами и



Вынос натрия и калия с речным стоком в морские бассейны СССР

Бассейн	Годовой сток, млн. т	
	Na ⁺	K ⁺
Северный Ледовитый океан		
Баренцево и Белое моря	2,02	0,26
Карское море	7,63	1,34
Море Лаптевых	2,52	0,26
Восточно-Сибирское море	0,31	0,17
Чукотское море	0,04	0,02
	Всего: 12,52	2,05
Атлантический океан		
Балтийское море	0,54	0,20
Черное и Азовское моря	4,71	0,52
	Всего: 5,25	0,72
Тихий океан		
Берингово, Охотское и Японское моря	3,91	0,88
Бессточный Арало-Каспийский бассейн		
Каспийское море	5,96	0,69
Аральское море	4,36	0,30
	Всего: 10,32	0,99
	Всего с территории СССР: 32,00	4,64

ледниками — реки Кура, Терек, Амударья, Сырдарья. Преобладание ионного стока натрия и калия в летне-осенний период характерно и для Амура вследствие повышенного водного стока летом.

В зимний период значительное преобладание ионного стока натрия и калия наблюдается только у Немана и Ю. Буга благодаря высокой водности рек в зимний период — соответственно 20 и 40% от годового водного стока.

Реки Лена, Индигирка, Колыма, Анадырь зимой имеют незначительный ионный сток калия (0,8–5,7% от годового) и натрия (1,3–8,7%), что определяется малой водностью рек в зимний период — 0,4% от годового водного стока.

Равномерное распределение ионного стока щелочных металлов наблюдается для рек с паводочным режимом в течение всего года, основным источником питания которых являются дождевые и талые снеговые воды (реки Днестр, Кубань, Риочи).

Равномерное распределение ионного стока натрия и калия характерно и для Днестра. Водность этой реки неодинакова: зимой — 20%, весной — 56%, в летне-осенний период — 22% [2, 3]. Но уменьшение расходов воды в зимний и летне-осенний период компенсируется увеличением концентрации Na⁺ и K⁺ в воде.

Интенсивность процесса химической эрозии в бассейне реки характеризуется показателем ионного стока. Величина показателя ионного стока натрия колеблется от десятых долей тонны с 1 км²/год (реки Индигирка, Колыма, Поной) до тонн и десятка тонн с 1 км²/год (Сырдарья, Амударья).

Величина показателя ионного стока калия изменяется в меньших пределах — от десятых долей тонны до тонны с $1 \text{ км}^2/\text{год}$.

Для европейской территории СССР наибольшие показатели ионного стока натрия и калия характерны для района Кавказа, что определяется либо высоким стоком воды (Риони), либо концентрацией Na^+ в воде (Терек). Низкие показатели ионного стока натрия и калия имеют бассейны Кольского полуострова, побережья Северного Ледовитого океана и северо-запада СССР.

В отличие от европейской, азиатская территория для большей части речных бассейнов характеризуется меньшими величинами показателя ионного стока натрия и калия. Основными причинами уменьшения величины показателя ионного стока являются суровый климат и широкое распространение вечной мерзлоты.

Повышенные величины показателя ионного стока Na^+ и K^+ имеет бассейн реки Камчатка. Это определяется значительным водным стоком этой реки (модуль стока $16,3 \text{ л/сек}\cdot\text{км}^2$), сильным подземным питанием и распространением источников гидрокарбонатно-натриевых и хлоридно-натриевых вод.

Самые высокие величины показателя ионного стока Na^+ и K^+ наблюдаются для бассейна Амударьи ($12,5 \text{ т/км}^2\cdot\text{год}$ для натрия и $0,996 \text{ т/км}^2\cdot\text{год}$ — для калия). Высокие величины показателя ионного стока обусловлены распространением в горной зоне соленосных пород, а также соляными месторождениями.

Реки, в которых исследовано содержание натрия и калия, вносят наибольший вклад в водный сток в морские бассейны. Это позволяет с известным допущением рассчитать общий вынос Na^+ и K^+ в морские бассейны на основе суммарных данных по этим рекам и коэффициента, учитывающего долю исследованных рек в общем водном стоке в морской бассейн. Расчетные данные приведены в таблице.

Основное количество натрия и калия выносится в океан. Значительная часть Na^+ и K^+ выносится в бессточный Арало-Каспийский бассейн. Наибольшая величина ионного стока натрия и калия характерна для водосборов Северного Ледовитого океана, которые составляют большую часть территории СССР, а северные реки отличаются очень высокой водностью. Наименьшее количество Na^+ выносится в бассейн Тихого океана, наименьшее количество K^+ — в бассейн Атлантического океана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин О.А., Бражникова Л.В. Сток растворенных веществ с территории СССР. М., "Наука", 1964, стр. 39-45.
2. Воскресенский К.П. Норма и изменчивость годового стока рек Советского Союза. Л., Гидрометеоиздат, 1962.
3. Заяков Б.Д. Средний сток и его распределение в году на территории СССР. Труды НИУ ГУГМС. Сер. IV, вып. 2. Л.-М., Гидрометеоиздат, 1946.
4. Цыцарин Г.В., Шмидеберг Н.А. Гидрохимический практикум. Общие методы анализа и обработки основных гидрохимических данных. Изд-во МГУ, 1973, стр. 107-125.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ХЛОРИД-ИОНОВ В ИЛОВЫХ ВОДАХ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Изучение вод неконсолидированных донных отложений морей и океанов (иловых вод) представляет большой интерес для решения ряда проблем океанологии, геохимии, гидрогеологии. В силу своего особого положения в самой верхней зоне субмаринной подземной гидросферы, непосредственно контактируя с придонными водами, иловые воды представляют собой начальный этап в длительной истории развития подземных седиментационных вод, служат как бы нулевой точкой отсчета при всех палеогидрогеологических реконструкциях. Вместе с тем, поскольку морские и океанские впадины являются наиболее глубокими дренами Земли, завершение существования значительной части подземных вод, их разгрузка в водоемы неизбежно протекают через зону иловых вод, где таким образом взаимодействуют подземные воды столь различных этапов развития. Данные о составе иловых вод могут быть использованы как для характеристик бассейнов седиментации и палеогеографических выводов, так и для поисков очагов субмаринной разгрузки подземных вод [8, 9].

Весьма интересно оценить роль подземного стока и выявить места выхода подземных вод на дне для внутриконтинентального Каспийского моря, поскольку для него возможно искусственное изменение водного и солевого режима. Кроме того, доступность и относительно хорошая изученность этого моря позволяют на его примере разрабатывать некоторые методические вопросы изучения подземного стока в моря [10, 11].

Очевидно, что при выборе индикаторов субмаринной разгрузки целесообразно исследовать компоненты, "фоновое" распределение которых по акватории подчиняется возможно более простым закономерностям и обладает возможно более низкой дисперсией. Для таких компонентов вероятность ложной аномалии, не связанной с разгрузкой подземных вод, минимальна, а контрастность гидрогенной аномалии может быть велика даже при относительно небольшой разнице фоновой и аномальной концентрации компонента. С этих позиций представляет интерес изучение распределения хлорид-иона в донных осадках [12].

Низкое содержание Cl^- в изверженных породах (0,04%) [21] определяет еще более низкое его количество во взвесах, влекомых речными водами. Это позволяет считать распределение Cl^- в донных осадках не зависящим от закономерностей, управляющих геохимией терригенной составляющей осадков. Хлор не дает труднорастворимых соединений с макрокомпонентами морской воды, практически не накапливается в морских организмах, что позволяет считать, что его распределение не контролируется также хемогенной и биогенной составляющей донных отложений. С.В. Бруевич и Е.Т. Виноградова [6] показали отсутствие заметной сорбции хлорид-ионов морскими отложениями. Таким образом, практически весь Cl^- в донных осадках содержится в поровом растворе. Это подтверждено экспериментально [27].

Геохимическая инертность хлорид-иона, его устойчивость при окислительно-восстановительных и других процессах, протекающих при диагенезе, позволяют считать основным фактором, определяющим поведение Cl^- в донных осадках, его распределение в водной толще морского бассейна и эволюцию этого распределения во времени.

Общеизвестно, что гидродинамическая активность обеспечивает для большинства морей в их глубоководной части высокое постоянство состава воды по акватории, а колоссальные объемы морских вод — большую устойчивость состава, его относительно медленные изменения во времени. Поэтому распределение Cl^- в донных отложениях должно отличаться низкой дисперсией, устойчивыми значениями средних величин и относительно простым характером закономерностей, управляющих распределением этого элемента в осадках.

Помимо этого Cl^- — основной компонент иловой воды, его содержание, как правило, определяет соленость. Хлорид-ион легко определяется аналитически. Содержание хлорид-ионов в подземных водах варьирует от миллиграммов до сотен граммов на литр, что также позволяет рассчитывать на эффективность этого индикатора очагов субмаринной разгрузки.

Несмотря на работы многих исследователей, посвященные геохимии Cl^- в донных отложениях, опубликованных материалов совершенно недостаточно для решения поставленной нами задачи. Так, практически отсутствует картографическая характеристика распределения хлорид-ионов в донных отложениях Каспия, почти нет данных по распределению Cl^- в относительно больших колонках каспийских осадков, в пределах Каспия хлорид-ион определялся в иловых водах лишь С.В. Бруевичем [2–6] по 70 станциям, расположенным в восточной половине Южного Каспия, в восточной части Северного Каспия и в Среднем Каспии, в основном представленным дночерпательными пробами и небольшими колонками грунта (до 1,5 м); Н.В. Тагеевой и М.М. Тихомировой [25] по 70 скважинам, в основном в пределах Северного Каспия (67 скважин) и З.В. Пушкиной [24] по четырем глубоким скважинам.

Нами для анализа распределения Cl^- был использован материал 275 морских геологических станций. Исследовано 289 колонок грунта, причем по 14 станциям были отобраны по две и более параллельных колонок для оценки вариабельности показателей. Определение Cl^- и влажности проводилось по интервалам через 50–70 см из проб, отобранных с сохранением естественной влажности (около 800 проб). В 25 пробах на судне отжимался поровый раствор, в дальнейшем проводился его анализ, в 14 — измерялась удельная электропроводность порового раствора. По многим колонкам грунта естественной влажности проведено измерение удельной электропроводности влажного грунта через интервалы 10–20 см сразу после подъема керна на палубу. Кроме того, в ряде колонок измерялась электропроводность придонной воды с помощью солемера и отбирались ее пробы для химического анализа. На 77 станциях в пробах придонной воды определялся хлорид-ион.

Особое внимание ниже уделено вопросам методики, не освещенным до настоящего времени в литературе. Материалы о распределении хлора в донных отложениях Каспия частично опубликованы ранее [12, 13], поэтому ниже они проводятся лишь в кратком изложении.

Методика исследований

Для массовых определений Cl^- в иловой воде необходим экспресс-метод, обеспечивающий достаточную точность определения, отсутствие систематической ошибки, по крайней мере такой, которую нельзя оценить и исключить. Прямой анализ иловой воды, отжатой из осадка, обладает неоспоримыми преимуществами [17, 18, 27]. Недостаток метода прежде всего — его высокая трудоемкость. Отжим одной пробы производится около 10 час., что исключает пригодность метода при серийной работе по десяткам станций в сутки. К недостаткам можно отнести небольшой объем отжатых растворов. Эти обстоятельства приводят к необходимости для региональных исследований, связанных с большим числом точек опробования, использовать экспресс-методы, позволяющие получать данные о составе порового раствора и прежде всего о содержании в нем хлорид-ионов по косвенным определениям.

К таким методам относится анализ водных вытяжек, определение удельной электропроводности отжатого порового раствора и придонных вод и определение удельной электропроводности грунта естественной влажности. Для использования этих методов необходимо провести их сопоставление с прямыми анализами порового раствора, оценить и проанализировать источники возможных систематических ошибок, рассчитать случайные ошибки определения и сопоставить эти величины с дисперсией концентраций хлорид-ионов в донных осадках.

При последующей статистической обработке чаще всего именно последняя величина, а не точность аналитического определения задает нижний предел контрастности и величины аномалий, которые достоверно могут быть установлены. Поэтому рациональнее для получения достоверных выводов увеличить число точек опробования даже за счет понижения аналитической точности определения, неизбежной при применении экспресс-методов. Нами проведен детальный анализ методики определения хлорид-иона в иловой воде по данным водных вытяжек, оценены возможные систематические и случайные ошибки и показана возможность использования этого метода.

Анализ порового раствора. Непосредственно после отбора зерна грунтовой трубкой или в течение первых двух суток после отбора при сохранении в этот период естественной влажности в полиэтиленовой упаковке проводится отжим порового раствора по методике, разработанной П. А. Крюковым и О. В. Шишкиной. Анализ отжатого раствора выполняется по общепринятым методикам с использованием полумикроаналитических определений. Применяются разбавленные растворы реактивов (0,02 N), микробюретки на 1–5 мл, что позволяет проводить анализ из пробы в 1–2 мл раствора.

Методика определения хлорид-иона в иловой воде по анализу водной вытяжки. Приготовление водной вытяжки проводилось по общепринятой методике [1]. Несмотря на большую литературу, посвященную анализу водных вытяжек, некоторые практические вопросы методики применительно к образцам морских грунтов с высокой влажностью оставались неясными и требовали доработки.

Определение естественной влажности грунта. Естественную влажность обычно выражают содержанием воды в процентах по отношению к весу влажного грунта (А) или по отношению к весу сухого грунта (Б) [1, 25]. Высушивание грунта проводят при 105–110°C до постоянного веса. При работе на малых судах нет возможности проводить определение влажности непосредственно после отбора зерна, что приводит к необходимости хранения проб естественной влажности до определения.

При хранении возможно перераспределение воды в образце под действием силы тяжести и за счет колебаний температуры. Иногда расслоение на жидкую и твердую фазы можно наблюдать визуально. Определения влажности, проведенные из образца зерна, запаянного в полиэтилен и хранившегося несколько месяцев, показали, что в двух параллельных опытах из половинок зерна, разрезанного вдоль, разница во влажности может достигать 25 отн. или 10 абс. %. Поэтому в дальнейшем все пробы на влажность отбирались преимущественно в стеклянные трубки длиной 10–15 см и диаметром 2–2,5 см, в алюминиевые боксы или стеклянные широкогорлые плоские склянки.

Для определения влажности использовался весь образец целиком, что исключало ошибки за счет перераспределения влаги при хранении. Масштабы перераспределения можно оценить по результатам следующего опыта. Из разных частей влажного осадка, извлеченного из стеклянной трубки, было быстро взято шесть навесок весом ~1 г каждая в стеклянные боксы. Оставшийся осадок (40 г) помещен в фарфоровую чашку. Боксы и чашка с осадком были высушены и доведены до постоянного веса. Расчеты показали, что генеральное среднее $\bar{A} = 54,49\%$ (по навеске в 40 г) лежит внутри доверительного интервала для уровня значимости $p = 0,05$, средняя влажность $\bar{A} = 54,02\%$, а среднеквадратичное отклонение $B = 1,2\%$.

Расчет концентраций ионов в иловых водах проводился по формулам

$$C_p = \frac{Э N V_1 n (100 - A)}{A m V_2}, \quad (1)$$

$$C_{\circ/\circ} = C_p - \Delta, \quad (2)$$

где C_p — концентрация иона в г/л иловой воды; Э — эквивалентный вес иона; V_1 — объем раствора, израсходованного на титрование, в мл; N — нормальность этого раствора; n — объем воды, взятый для приготовления водной вытяжки; A — естественная влажность осадка в %, отнесенная к весу влажного осадка; m — навеска высушенного осадка, взятая для приготовления водной вытяжки, в г; V_2 — объем водной вытяжки, взятый на титрование, в мл; $C_{\circ/\circ}$ — концентрация иона в г/кг раствора; Δ — поправка для перевода C_p в $C_{\circ/\circ}$. Для хлорид-иона Δ берется по таблице, составленной С.В. Бруевичем [7].

Анализ дисперсии результатов. Дисперсия результатов определения хлорид-ионов в иловой воде связана как с аналитическими ошибками, так и с природными вариациями концентраций в донных осадках. Поскольку для установления аномальных значений математико-статистическими методами необходимо иметь данные о величине и источниках дисперсии, рассмотрим каждый из них.

1. Ошибка титрования. Ошибка титрования, определенная как приближенная оценка среднеквадратичного отклонения [26] по формуле, справедливой для нормального закона распределения

$$\sigma = 1,25 a, \quad (3)$$

где a — среднее абсолютное отклонение

$$a = \frac{\sum(x_i - \bar{x})}{n} \quad (4)$$

дает для σ оценку 0,020%. Более точная оценка дисперсии текущих измерений [22] по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{n \sum \Delta_i^2}{2n}} \quad (5)$$

(Δ_i — разность между двумя параллельными пробами; n — общее число определений) дает результат $\sigma = 0,028\%$. Следует отметить, что формула (5) справедлива лишь для такой постановки работ, когда аналитик не знает, какие именно пробы параллельны. Практически это требование обычно не выполняется, и реальное среднеквадратичное отклонение может быть выше приведенной оценки. Среднеквадратичное отклонение хлорности, рассчитанное по формуле (5) для параллельных определений в разбавленных и неразбавленных пробах, что исключает предопределение результатов титрования в парных аликвотах, составляет 0,045% (коэффициент вариации 0,83%).

2. Дисперсия влажности в одном интервале зерна. Влажность донных осадков зависит от ряда факторов: литологического состава образца, мощности лежащих выше отложений, их возраста, состава глинистых минералов, специфики обменных катионов и т.д. Для зерна высокой влажности существенным может быть также перераспределение влаги в период от подъема зерна до отбора пробы на влажность под действием гравитационных сил, высыхания с поверхности, капиллярных сил. Для уменьшения влияния этих факторов методика отбора проб на влажность предусматривает следующее: 1) минимально возможное время между подъемом зерна на борт и отбором пробы; 2) обертывание зерна пергаментной бумагой немедленно после подъема; 3) отбор проб на влажность из средней части свежеотрезанного зерна; 4) использование для определения влажности всего влажного образца.

Поскольку для приготовления водных вытяжек используется навеска из растертого сухого осадка, оставшегося после определения влажности, можно принять, что дисперсия влажности в одном интервале равна нулю, так как влажность определялась в целом для генеральной совокупности данного интервала.

3. Дисперсия концентраций хлорид-ионов в пробах одного интервала различных колонок керна одной станции. При региональных геохимических исследованиях одной из узловых проблем является вопрос о критериях, позволяющих оценивать по данным, полученным по точкам опробования, закономерности распределения характеристик в пределах определенной площади или объема.

В прикладной геостатистике, занимающейся этим кругом вопросов, ключевым является выяснение влияния пространственной изменчивости признаков на надежность получаемых результатов. При любых картографических обобщениях достоверность выделенных полей определяется не только точностью определения параметров и густотой сети точек опробования, но и пространственной вариабельностью этих параметров, ее зависимостью от геометрических масштабов. К сожалению, анализ надежности картографических материалов с этих позиций почти никогда не проводится. Для такого анализа необходимо иметь статистически обоснованную зависимость дисперсии параметров от линейного масштаба в интервале от геометрических размеров пробы до половины среднего расстояния между точками опробования для каждого из однородных в статистическом отношении районов.

При геохимических исследованиях морских донных отложений можно выделить в этом интервале различные уровни неоднородности, связанные с диагенетическими процессами, микрорельефом, литологической неоднородностью по простиранию и разрезу, палеогеографическими факторами (для прибрежных участков) и другими причинами. Детальный анализ причин и характера неоднородности по многим параметрам является предметом специального изучения и выходит за рамки этой работы. Однако предварительную оценку этого фактора по хлорид-иону можно дать на основании сопоставления данных по нескольким колонкам грунта, отобранным на одной станции.

Очевидно, что изменчивость всех параметров растет при увеличении размеров участка и сохранении объема пробы. Размеры минимального участка, который представлен одной точкой на карте, определяются рядом причин: масштабом карты, точностью геодезической привязки, которая в свою очередь зависит от навигационного оснащения судна, наличия ориентиров и метеорологических условий, характером работ на морской геологической станции. Так, при отборе керна во время дрейфа судна неопределенность положения станции будет определяться скоростью дрейфа и временем работ на станции. При постановке на якорь возможные расстояния будут определяться глубинами моря, скоростью течений и ее пульсацией. Таким образом, можно говорить о необходимости изучения изменчивости параметров грунта в пределах от десятков сантиметров и первых метров (якорная стоянка на малых глубинах с хорошей привязкой и близрасположенным ориентиром) до первых километров (станции в открытом глубоком море для судов без специальных средств высокоточной навигационной привязки).

Изменчивость параметров морских донных отложений, обусловленная перечисленными выше причинами, очевидно, будет различной в разных геоморфологических и литолого-фациальных условиях. Ниже приводятся данные по изменчивости содержания хлорид-иона в донных осадках в пределах одной станции, полученные лишь для прибрежной зоны западного шельфа Каспия на глубинах от 10 до 20 м при якорной стоянке судна. В табл. 1 приведены результаты определения хлорид-иона в иловой воде по данным водных вытяжек из керна, отобранного с сохранением естественной влажности по двум-трем колонкам на каждой из станций. Приведение к единым горизонтам опробования проводилось на основании графической линейной интерполяции по эпюрам концентраций хлорид-иона вдоль колонок на срезях, приближенных к горизон-

Таблица 1

Содержание хлорид-ионов в иловой воде донных осадков Каспия по керну параллельных колонок

Номер станции	Глубина, м	Горизонт, см	Cl(‰) в иловой воде в колонках		
			1	2	3
246	20	10	4,30	4,20	-
266	14	10	4,10	4,00	3,80
		40	4,33	4,20	4,38
		70	4,50	4,52	4,57
		110	4,42	4,70	4,42
267	10	10	4,15	3,80	-
		30	4,50	3,94	-
271	10	10	3,68	3,72	-
		60	4,27	4,39	-

Примечание. Содержание хлорид-ионов дано без поправок на систематическую ошибку (см. ниже); колонки отобраны на одной станции и опробованы по одинаковым приведенным горизонтам; общее число определений $n=22$; среднеквадратичное отклонение $\sigma \approx 0,164$; коэффициент вариации $V = 4\%$.

там опробования. Среднеквадратичное отклонение рассчитано по формуле для вычисления дисперсии по текущим измерениям [22]:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}^2 - \sum_{i=1}^m \frac{\left(\sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} \right)^2}{n_i}}{\sum_{i=1}^m n_i - m}, \quad (6)$$

где m - число проб (опробованных горизонтов); n - число параллельных определений (колонок на одной станции); x_{ij} - результаты определения.

Из сопоставления величины σ с таковой для аналитической ошибки следует, что основной вклад в вариабельность и возможную неточность оценки концентрации хлорид-иона по картографическим данным вносит природная изменчивость этой величины. Среднеквадратичное отклонение по параллельным колонкам почти в четыре раза превышает отклонение для параллельных проб вытяжки.

Систематические ошибки, возникающие при определении концентрации хлорид-ионов в иловой воде по данным анализа водных вытяжек из донных отложений. Как уже было отмечено выше, при извлечении хлора из донных осадков при помощи водной вытяжки в нее переходит почти весь хлор, содержащийся в осадке [27]. Однако из анализа данных, приведенных в указанной работе, отчетливо следует, что водные вытяжки дают несколько более низкое содержание по сравнению с иловой водой и тем более с общим содержанием хлора в осадке. Аналогичные результаты приведены и в работе В.В. Красинцевой по данным Бене [16]. В донных осадках Атлантического океана (красные глины, голубые илы) "нерастворимый" хлор составляет в среднем лишь 1,1% от общего при абсолютных содержаниях общего хлора от 1,319 до 3,19% к сухому осадку. Автор относит высокую

Таблица 2

Содержание хлорид-иона (‰) в иловой воде донных осадков Каспия, рассчитанное по анализу водной вытяжки (В) и определенное в отжатом растворе (Р)

Номер станции	Слой, см	В	Р	Номер станции	Слой, см	В	Р
392	30-38		5,26	409	40-50	4,95	
	99-104	5,20			90-100	4,96	
	110-120		5,29		180-190	4,93	6,55
	160-172		5,29				
393	30-40		5,47	439	5-15	5,48	
	48-53	5,01			35-40		5,21
	88-98		5,35		85-95	5,46	
	98-104	4,09			165-175	5,29	
	130-140		5,21				
394	48-53	5,13		442	5-15	5,23	
	140-149		5,11		10-20		6,57
396	20-26	5,08			75-85	5,10	
	70-80	4,86			160-170		6,14
	150-159	4,95			185-195	5,53	
	159-172		5,38	443	5-15	5,31	
397	20-30	4,88			75-85	5,10	
	80-90	4,99			140-150		5,61
	120-130	4,99			155-165	5,51	
	140-152		5,56	444	5-15	5,25	
381	50-55	4,95			30-40		6,10
	55-66		6,33		95-105	5,23	
	100-105	4,57			180-190		5,29
	118-125		5,21		195-205	4,91	
	150-155	4,53		460	5-15	4,80	
378	10-15	3,73			45-55	4,95	
	50-55	4,15			130-140		5,16
	63-70		4,81		135-145	4,99	
	100-105	4,64		380	50-55	4,88	
383	50-55	4,93			100-105	4,74	
	100-110	5,01			105-112		5,49
	107-112		5,67		150-155	4,70	
	127-132	5,34		389	25-30	4,19	
	157-162	5,01			45-56		5,20
					65-70	3,78	
				105-110	4,50		

вариабельность величин "нерастворимого" хлора (от 0 до 2,6% от общего) за счет аналитических ошибок, так как эта величина определяется по разности между двумя на два порядка большими величинами. Однако знак разности и в этом случае сохраняет то же значение.

В таблице 2 сопоставлены результаты наших определений хлорид-ионов в иловой воде, полученные расчетом по данным водных вытяжек и непосредственно при титровании отжатой иловой воды. И по этим данным сохраняется та же тенденция к более высоким концентрациям, полученным при прямом определении. Для выявления аномальных зон, связанных с разгрузкой подземных вод, эта разница не слишком существенна, тем не менее удобнее ввести поправку на эту систематическую ошибку.

Определить величину этой поправки можно эмпирически, сопоставляя данные по хлорид-иону в иловой воде, полученные из водных вытяжек, с хлорностью воды Каспийского моря. Среднее содержание хлорид-ионов ($\text{Cl}^- = 5,15\%$, $\sigma = 0,34$) в иловой воде поверхностного слоя донных отложений Среднего Каспия определялось по 100 станциям, поставленным на глубинах не менее 100 м, т.е. достаточно удаленным от берега. Влиянием распреснения за счет поверхностного стока для таких глубин можно пренебречь.

Содержание хлорид-ионов в открытой части Среднего и Южного Каспия варьирует в очень малых пределах и составляет в среднем соответственно 5,44 и 5,46‰ [23]. По данным тех же авторов, по вертикали на глубоководных станциях, как правило, соленость можно считать одинаковой, так как различия не превышают ошибок анализа (0,05–0,12‰). Межгодовые колебания незначительны и не превышают 0,2‰, а сезонные почти не ощущаются (0,1‰). Поэтому можно принять, что средняя хлорность открытых вод Среднего и Южного Каспия 5,45‰. Поскольку можно принять, что вне аномальных участков, связанных с разгрузкой подземных вод, хлорность иловой воды в поверхностном слое осадков равна хлорности придонной воды, можно для перевода данных по водным вытяжкам в истинное значение концентрации хлора в поровом растворе увеличивать последнюю на 0,3‰ (для нормальных по солености каспийских вод). Эта поправка, по-видимому, обусловлена двумя основными причинами – неполнотой извлечения хлора при однократной водной вытяжке и пренебрежением связанной воды при расчете.

1. Неполнота извлечения хлорид-иона из донных осадков при однократной обработке водой. Данные О.В. Шишкиной о соотношении результатов анализа водных вытяжек и иловых вод относятся к так называемой полной водной вытяжке, при проведении которой действительно все растворимые соединения хлора переходят в водную фазу. При массовых определениях целесообразнее воспользоваться однократной вытяжкой, значительно менее трудоемкой, а в результате ввести эмпирическую поправку. Для оценки ее величины была проведена серия повторных определений хлора в твердой фазе после вытяжек.

Данные эксперимента показали, что извлечение хлорид-ионов при однократной вытяжке в среднем составляет 98,5% и не опускается ниже 97% от полного количества воднорастворимого хлора. Для средней хлорности иловой воды 5,4‰ поправка на неполноту извлечения, таким образом, в среднем составит 0,08‰ и не превысит 0,15‰.

2. Возможность учета связанной воды при расчете концентрации порового раствора по данным водной вытяжки. Общеизвестны широко распространенные представления о так называемом "нерастворяющем объеме" воды, наиболее прочно связанной с твердой фазой и почти не содержащей растворенных веществ. Очевидно, что при расчете концентрации порового раствора по водной вытяжке физически связанная вода породы учитывается по влажности, определенной высушиванием при 105°C, что приводит к заниженной концентрации порового раствора. Понижение концентрации отжимаемых растворов по мере увеличения давления является многократно установленным экспериментальным фактом, вполне объяснимым с позиций структуры воды и ее адсорбционных слоев. Однако точное количественное определение "нерастворяющего

Таблица 3

Содержание связанной воды в различных литологических разностях донных осадков Каспийского моря и Северного Ледовитого океана [25]

Номер образца	H ₂ O, % к сухому грунту	Связанная вода, % к грунту		Номер образца	H ₂ O, % к сухому грунту	Связанная вода, % к грунту	
		сухому	влажному			сухому	влажному
Северный Каспий				Северный и Южный Каспий			
Ракуша с алевритовым илом				Ил глинистый			
58	77,1	2,96	1,67	63	125,9	3,48	1,54
132	37,1	2,44	1,78	62	62,7	3,34	2,05
133	90,6	0,74	0,39	149	12,7	1,64	1,47
Ракуша с глинистым илом				150	31,2	2,78	2,12
63а	71,7	2,24	1,83	151	38,0	2,86	2,07
Среднее				152	29,3	2,74	2,12
Ил алевритовый крупный				153	28,6	3,32	2,58
34в	28,1	1,20	0,94	154	17,2	3,44	2,94
33	58,8	1,58	1,00	155	21,5	3,50	2,88
31	110,2	1,20	0,57	156	24,9	3,56	2,85
32а	41,2	0,72	0,51	157	30,9	3,34	2,55
28	53,6	3,42	2,23	158	29,9	3,24	2,49
36	29,6	1,28	0,99	159	21,2	3,30	2,72
59	29,4	3,20	2,47	160	21,1	2,82	2,33
Ил алевритовый мелкий				161	21,7	3,18	2,61
35	77,2	1,70	0,96	162	15,5	3,54	3,07
60	100,7	3,40	1,69	163	14,0	2,22	1,94
Среднее				Среднее 2,38			
Гренландское море				Северный Ледовитый океан			
Ил глинистый				I	58,4	3,54	2,24
16	82,3	2,18	1,20	II	84,4	4,24	2,29
17	62,7	2,92	1,80	III	47,7	3,24	2,19
18	55,5	2,26	1,45	IV	75,7	3,52	2,00
19	58	2,22	1,40	Среднее			2,18
20	55,4	2,38	1,53				
21	60,3	1,88	1,17				
22	43,4	2,14	1,50				
23	60,2	3,00	1,87				
Среднее				1,43			

объема", отождествление его со связанной водой пока недостаточно ясно, в значительной степени условно [18].

В современных морских осадках определение связанной воды проводилось различными методами многими авторами.

В таблице 3 приведены значения влажности донных отложений в процентах к сухому грунту (Б), содержания связанной воды, также в процентах к сухому грунту (W'), определенные как удвоенная гигроскопическая влажность [25]. Здесь же даны значения связанной воды в процентах по отношению к

грунту естественной влажности (W), рассчитанные нами по формуле

$$W = 100W' / (100 + B). \quad (7)$$

Данные подобраны по отдельным литологическим разностям.

Как следует из табл. 3, содержание связанной воды (W) по отношению к грунту естественной влажности невелико, несколько растет при повышении дисперсности осадка и даже для глинистых илов редко превышает 2,5%. Определение этими же авторами связанной воды по емкости обмена дает несколько завышенные результаты (в среднем выше на 20% относительно W или на 0,5% к влажному грунту). Интересно, что по данным О.В. Шишкиной содержание Cl^- в осадке, рассчитанное по содержанию его в иловой воде без учета связанной воды, в среднем также на 2,5 отн.% превышает таковое, рассчитанное на основании анализа водной вытяжки.

Рассмотрим, как должно сказываться пренебрежение этими поправками на расчете концентрации хлорид-ионов иловой воды по данным анализа водной вытяжки. Как известно, расчет проводится обычно по формуле

$$C_p = \frac{C_B n (100 - A)}{m A}, \quad (8)$$

где C_B — концентрация водной вытяжки в г/л, а прочие обозначения те же, что в формуле (1).

Правильнее было бы производить расчет по формуле

$$C_p' = \frac{C_B' n [100 - (A - W)]}{m (A - W)}, \quad (9)$$

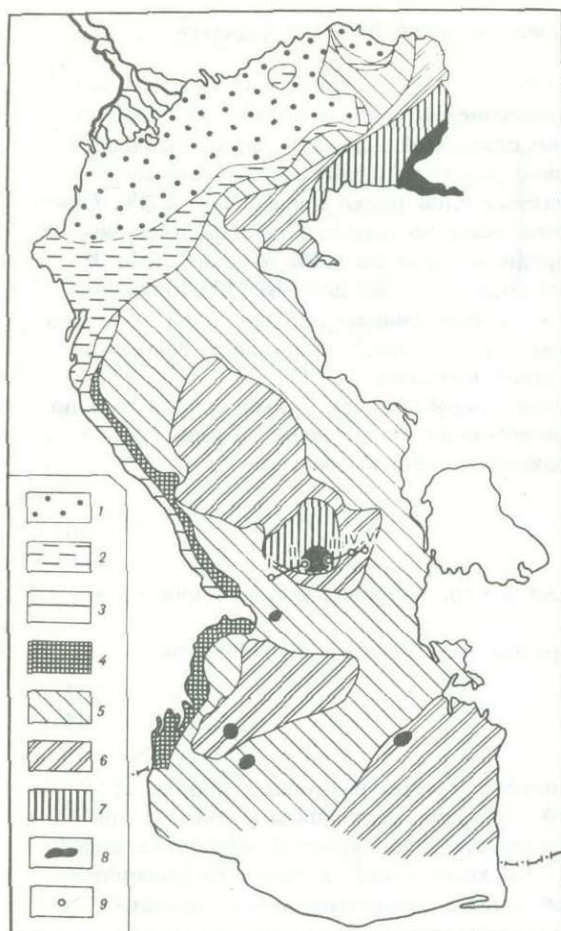
где C_p' — концентрация порового раствора с учетом введенных поправок; C_B' — условная концентрация в водной вытяжке, полученная расчетом при отнесении всего количества, извлеченного при многократной обработке водой компонента (до отрицательной реакции на компонент), к тому же количеству воды n , мл; W — количество связанной воды в процентах к весу влажной пробы. Тогда

$$C_p' / C_p = \frac{C_B'}{C_B} \frac{A}{A - W} \frac{100 - A + W}{100 - A}.$$

Как показано выше, C_B' / C_B в среднем составляет 1,008 и не превышает 1,015. Произведение двух других сомножителей минимально при $A = 50\%$ (обычная величина для современных морских отложений) и незначительно колеблется при больших вариациях влажности. Приняв $W = 2\%$ (см. выше), легко показать, что при $A = 50\%$ $C_p' / C_p \approx 1,09$, а при $30 < A < 70$ $1,09 < C_p' / C_p < 1,11$. Если рассчитать среднее соотношение C_p' / C_p , приняв за C_p' величину, найденную аналитически, а за C_p — полученную при пересчете результатов однократной водной вытяжки без поправок, то по данным таблицы это отношение составит 1,11. Таким образом, расхождение между данными анализа на хлор иловой воды и водной вытяжки вполне объясняется указанными выше двумя причинами, может быть учтено и не влияет на дальнейшую обработку результатов.

Распределение хлорид-ионов в донных отложениях по вертикали

При исследовании разгрузки подземных вод в пределах акватории следует изучать распределение Cl^- в донных отложениях не только по площади, но и по вертикали. Прежде всего это нужно для установления возможности использования средних по всем колонкам данных для картографического отображения.



Карта распределения хлорид-ионов (Cl^- , %) в иловых водах поверхностного слоя донных осадков Каспийского моря

1) < 3; 2) 3-4,4; 3) 4,4-4,8; 4) 4,8-5,2; 5) 5,2-5,6; 6) 5,6-6,0; 7) 6,0-6,4; 8) > 6,4; 9 - местоположение станций по профилю I-V

Это целесообразно в целях повышения объема фактического материала и, следовательно, достоверности отдельных станций. Очевидно, при закономерном изменении хлорности иловой воды с глубиной такая возможность исключается, так как колонки разной длины будут давать различные средние значения, и на закономерности распределения Cl^- по площади будет накладываться такой случайный фактор, как длина отобранного керна, зависящая от типа грунтовой трубы и механических свойств осадка. Учет этого фактора возможен, но требует специального анализа исходных данных. Наличие тренда по вертикали необходимо принимать во внимание и при анализе распределения Cl^- в поверхностном слое осадков, отличных по возрасту от современных

новокаспийских в областях размыва. Сама эпюра хлорности также может дать ценную информацию о типе процессов в очаге разгрузки подземных вод (диффузионная зона, фильтрационный фронт, отжим иловых вод и т.д.) и о палеогеографических условиях бассейна седиментации.

Анализ факторов, определяющих распределение концентраций хлорид-ионов в иловых водах, позволяет сделать следующие общие выводы.

1. Основным фактором, определяющим хлорность иловой воды, является соленость бассейна седиментации, которую можно оценить на основе палеогеографического анализа.

2. Влияние современного водоема на распределение хлорности в иловых водах, как правило, незначительно, и в большинстве случаев им можно пренебречь.

3. Литологический состав пород может приводить к некоторой неоднородности концентраций Cl^- в иловых водах вследствие гравитационного вытеснения, диффузии, отжима при литификации, фильтрации в очагах субмаринной разгрузки и рассоления соляных куполов. Однако в целом влияние литологического состава на хлорность иловых вод не определяющее.

4. Субмаринная разгрузка подземных вод и рассоление соляных куполов - вторые по значению факторы, определяющие хлорность иловых вод и приводящие к резкому отклонению ее от фоновой. Поэтому Cl^- в иловых водах может быть индикатором субмаринной разгрузки.

Анализ распределения по вертикали хлорид-иона в иловых водах донных отложений Каспийского моря целесообразно начать с рассмотрения данных по пяти колонкам грунта длиной до 7 м, поскольку лишь для достаточно длинных колонок с выделенными стратиграфическими подразделениями удается надежно

установить влияние палеогеографического фактора. Колонки отобраны Л. И. Лебедевым на материковом склоне впадины Среднего Каспия (см. рисунок). Были вскрыты новокаспийский, послехвальнский и верхнехвальнский стратиграфические горизонты. Для каждой колонки по результатам прямого определения хлорид-иона в отжатой иловой воде, а также по данным замеров электропроводности (кондуктометром и солемерами) иловой воды и грунта естественной влажности построены кривые распределения хлорид-иона по вертикали.

По всем колонкам, вскрывшим новокаспийские осадки, наблюдается отчетливое падение хлорности иловой воды с глубиной, сменяющееся затем увеличением (ст. IV). Это соответствует трансгрессивной фазе новокаспия пониженной солености, предшествующей современной регрессивной фазе. Вместе с тем отложениям верхнехвальнской регрессии (ст. I и II) отвечают более высокие значения хлорности (6,5–7,2‰), соответствующие солености 15–16‰, что совпадает с оценкой солености Каспия в этот период по палеогеографическим данным [20]. В низах отложений верхнехвальнской регрессии при приближении к осадкам верхнехвальнской трансгрессии наблюдается тенденция к понижению хлорности (ст. II). Не укладываются в палеогеографическую схему аномально низкие значения хлорности верхней части отложений верхнехвальнской регрессии (ст. I) и очень высокое значение хлорности в поверхностном слое донных отложений новокаспия (ст. III).

Следовательно, ход вертикального изменения солености (соответственно Cl^-) не противоречит палеогеографическим данным о солености бассейнов седиментации и может быть лишь в небольшой мере нарушен влиянием диффузии ионов хлора и отжатием вверх иловой воды.

Анализ характера распределения Cl^- по всем станциям, опробованным не менее чем по двум интервалам керна (более 200 станций), показал, что можно выделить четыре основных типа распределения:

- I - Cl^- не меняется по вертикали больше чем на $\pm \sigma = 0,34 \text{ ‰}$;
- II - Cl^- меняется незакономерно, причем отклонения превышают $\pm 2 \sigma$;
- III - Cl^- растет с глубиной, отклонение превышает σ ;
- IV - Cl^- падает с глубиной, отклонение превышает σ .

Больше всего колонок (90, или 45%) относится к I типу распределения, что свидетельствует об относительной стабильности солености каспийской воды за последние тысячи лет (что соответствует средней длине колонок 0,5–1,5 м). Наличие многочисленных колонок I типа распределения среди других во всех геоморфологических зонах и литологических фациях осадков дает возможность сделать вывод об отсутствии общих для всего Каспия значительных ($> 0,35 \text{ ‰}$ или $0,88 \text{ ‰}$) колебаний солености за указанный период. Следовательно, три остальных типа распределения обусловлены действием локальных факторов.

К относительно резким локальным изменениям солености по колонке могут приводить следующие геологические процессы.

Размыв современных отложений и обнаружение более древних слоев с соленостью, соответствующей иному палеогеографическому этапу. Области размыва на Каспии приурочены либо к нижним частям шельфа и верхним частям материкового склона [19], либо к локальным поднятиям на шельфе (особенно в пределах Южного Каспия).

Подводные оползни могут приводить к тем же нарушениям нормального распределения Cl^- по вертикали, что и размыв. Эти явления широко развиты по всему континентальному склону Среднего и Южного Каспия, особенно на западном и юго-западном их склонах, восточном и, по-видимому, на южном склоне Южного Каспия и здесь же на склонах подводных хребтов и островов. Способствует развитию подводных оползневых процессов сейсмичность значительной части Каспийского региона, наличие мощной толщи неконсолидированных осадков на склонах и, возможно, субмаринная разгрузка подземных вод на склоне.

Развитие авандельт рек также приводит к сложному распределению хлорности по вертикали. Изменчивость гидродинамической обстановки, речного водного и твердого стоков приводит к колебанию во времени и пространстве приустьевых областей распреснения, что вызывает соответствующие колебания солености и хлорности седиментационных вод авандельтовых отложений. При этом возможны все три (II–IV) типа распределения хлорид-иона по вертикали с весьма резкими границами между зонами разной хлорности.

Субмаринная разгрузка подземных вод, включая такие ее проявления, как грязевой вулканизм и рассоление соляных куполов, может приводить наряду с I типом распределения ("поршневое вытеснение" – поток направлен снизу вверх) и к другим.

Если рассмотреть области распространения различных типов распределения Cl^- (‰) по вертикали акватории Каспия, то можно увидеть все проявления указанных выше процессов. К склону приурочено много колонок IV типа распределения, а в Южном Каспии – почти половина всех колонок этого типа. Здесь оползневые явления и размыв вскрывают нижние части разреза новокаспийских отложений пониженной солености.

Чрезвычайно резкие возмущения в нормальный ход солености по вертикали вносят процессы в области авандельт. Так, в отложениях авандельт Сулака и Куры поднято восемь колонок грунта III типа распределений. По-видимому, здесь развивающиеся авандельты перекрывают новокаспийские отложения нормальной солености наносами с пониженной хлорностью иловой воды. В районе авандельты Самуры, где склон значительно круче и расположен близко от берега, встречаются распределения исключительно II и IV типа, по-видимому, колонки вскрывают поток подземных вод пониженной солености, движущейся к склону. Аналогичная картина наблюдается и в районе авандельты Куры, причем станции с распределением IV типа расположены по периферии авандельты в участках, примыкающих к склону. То же и в небольшой авандельте р. Ленкоранки. В районах авандельт повышена и вариабельность Cl^- по вертикали (распределение II типа).

Области разгрузки подземных вод проявляются в распределениях всех типов и в основном выявляются по абсолютным содержаниям хлорид-иона (см. ниже). Так, на западном шельфе и склоне Среднего Каспия к области аномально низких концентраций Cl^- в районе Самур–Кусарчайского междуречья приурочены многие колонки II и IV и одна III типа распределения. В районах развития грязевых вулканов преобладает III тип распределения хлорид-иона по вертикали, но встречаются и отдельные колонки с распределением IV типа.

Основные закономерности распределения хлорид-ионов в иловых водах поверхностного слоя донных отложений Каспия

Хлорность иловых вод даже в поверхностном слое донных осадков варьирует, причем не только вследствие разгрузки подземных вод, но и других гидрологических, палеогеографических и геологических факторов. На рисунке приведена карта хлорности иловых вод верхнего слоя донных отложений. При составлении карты наряду с нашими использованы и данные С.В. Бруевича [2–6].

Для интерпретации сведений о хлорности иловых вод необходимо сравнить их с хлорностью придонного слоя каспийской воды. К настоящему времени нет каких-либо обобщений по хлорности придонных вод Каспия. В связи с этим нами было проведено определение Cl^- в 97 пробах придонных вод Южного Каспия, отобранных из грунтовой трубы непосредственно над керном.

Для сопоставления хлорности иловой и придонной вод удобно воспользоваться относительным отклонением $t = (Cl^-_{ил} - Cl^-_{пр.в}) / \sigma$. Величины t были подсчитаны для всех станций. Для доверительного уровня 95% точки с $t > 2$ можно считать аномальными по отношению к хлорности придонной воды.

Выводы

1. В самых общих чертах Cl^- (‰) иловых вод соответствует основным закономерностям распределения солености Каспийского моря. Западная и северная части Северного Каспия характеризуются низкими значениями хлорности порового раствора. Имеет место общее увеличение хлорности с запада на восток, особенно заметно проявляющееся в Северном и Южном Каспии, и с севера на юг.

2. В отличие от хлорности поверхностных вод, заметно растущей к восточному побережью и в пределах Среднего Каспия, максимальные содержания хлорид-ионов в иловых водах приурочены к наиболее глубоким частям моря — Дербентской впадине и Южно-Каспийской впадине. По-видимому, это связано со стеканием вод повышенной концентрации с восточного шельфа вниз по склону, а также с разгрузкой высокоминерализованных подземных вод глубоких водоносных горизонтов.

3. Пониженная хлорность отмечается вдоль западного побережья у устьев рек Терека, Сулака, Самура, Кусаро-Диевичинской наклонной равнины, Куры, Ленкоранки, однако, как правило, область распреснения в иловых водах распространяется значительно мористее, чем в море. Очевидно, это связано с разгрузкой подрусловых вод в отложениях авандельты.

4. Область пониженных концентраций Cl^- , по-видимому, связанная с очагами разгрузки слабоминерализованных вод более глубоких водоносных комплексов на склоне, установлена у западного побережья Среднего Каспия, в районе авандельты Самура, но значительно мористее.

5. Пониженная хлорность иловых вод отмечается на шельфе и склоне у западного побережья Среднего Каспия восточнее устьев рек Вельвеличай и Гильгильчай. Эта область относительно узким языком вдаётся в зону нормальной солености более чем на 70 км. На продолжение этой же полосы уже в центральной части Среднего Каспия расположены еще две станции пониженной хлорности. Можно связать образование этой зоны с разгрузкой слабоминерализованных вод по глубинному разлому.

6. Область пониженных значений хлорности иловых вод окаймляет Апшеронский полуостров с севера и юга. Вероятно, эта область — также следствие субмаринной разгрузки солоноватых вод, хотя пока не всегда ясно их происхождение и пути формирования. По данным Р.А. Гаджиева [14], в пределах Бакинского амфитеатра вскрыты бурением водоносные горизонты апшеронского, бакинского, хазарского, хвальнского и новокаспийских ярусов, воды которых солоноваты (минерализация от 2 до 5, реже 10 г/л), а больше половины расхода приходится на подземный сток в море ($0,84 \text{ м}^3/\text{сек}$). Наличие части выделенных аномальных точек пониженной хлорности можно объяснить разгрузкой этих вод.

7. Отдельные точки пониженной хлорности встречены и в других районах Каспия. Так, в самом центре Дербентской котловины на ст. 55 $Cl^- = 2,73 \text{ ‰}$, что в два раза ниже концентрации хлорид-иона в каспийской воде. Эта станция отобрана непосредственно в зоне глубинного разлома, окаймляющего с северо-востока Восточно-Предкавказский прогиб. Семь точек пониженной хлорности обнаружены на западном шельфе и у дна восточной части Южного Каспия. Природа этих аномалий пока не установлена. Не исключено, что часть из них связана с разгрузкой газоконденсатных вод в районах грязевого вулканизма.

8. В Северном Каспии области повышенных концентраций Cl^- в иловой воде, по-видимому, связаны с рассолением соляных куполов [15].

9. Очень высокие концентрации хлорид-иона отмечены на 5 станциях в пределах Среднего Каспия. При сопоставлении их местонахождения с тектонической схемой Каспия очевидна приуроченность ст. 612 и 719 к разрывным тектоническим нарушениям. Не исключено, что аномальность ст. 710 и 58, расположенных в той же полосе, тоже связана с разгрузкой по разломам вод более высокой минерализации.

10. 15 станций с аномально высокой хлорностью в пределах Южного Каспия и одна — у северного побережья Апшеронского полуострова приурочены к районам развития грязевулканического процесса, причем 12 из них находятся в непосредственной близости от грязевых вулканов. Очевидно, что аномальность содержания хлорид-иона в иловой воде здесь вызвана либо непосредственной разгрузкой соленых вод из подводных грифонов, либо рассолением излившейся грязи, насыщенной поровым раствором высокой минерализации.

Итак, можно сказать, что концентрация хлорид-иона в иловых водах донных осадков — хороший геохимический индикатор различных проявлений процесса субмаринной разгрузки, но интерпретация данных возможна лишь при комплексном рассмотрении всех факторов, также влияющих на хлорность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арянушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. Изд-во МГУ, 1970.
2. Бруевич С.В. Гидрохимический облик Южного Каспия. — Изв. Гос. геогр. о-ва, т. 68, № 1, 1936.
3. Бруевич С.В. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937.
4. Бруевич С.В., Виноградова Е.Т. Вертикальное распределение солености и биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия. — ДАН АН СССР, т. 26, № 6, 1940.
5. Бруевич С.В. Соленость грунтовых растворов Каспийского моря. — ДАН СССР, т. 54, № 3, 1946.
6. Бруевич С.В., Виноградова Е.Т. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. — Сб. "Гидрохимические материалы". Т. 13, 1947.
7. Бруевич С.В. О вычислении истинной хлористости и плотности воды Каспийского моря. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 2, 1948.
8. Брусиловский С.А. О проблеме субмаринной разгрузки подземных вод в океанологии. — Тезисы докл. IX науч. конф. по химии моря. М., "Наука", 1968.
9. Брусиловский С.А. О возможности оценки подземного стока по его геохимическим проявлениям. Комплексные исследования Каспийского моря, вып. 2. Изд-во МГУ, 1971.
10. Брусиловский С.А., Глазовский Н.Ф. Геохимическое значение субмаринной разгрузки подземных вод в Каспийское море. — Сб. "Вопросы гидрогеологии". Изд-во МГУ, 1973.
11. Брусиловский С.А., Глазовский Н.Ф. Некоторые результаты изучения геохимического значения, подземного стока в Каспийское море. — Седьмая конф. по химии моря. Тезисы докладов. М., "Наука", 1975.
12. Брусиловский С.А., Лаптева Л.А., Кабанов П.И. Влияние разгрузки подземных вод на распределение хлоридов в донных осадках Каспийского моря. — Сб. "Взаимосвязь поверхностных и подземных вод". Изд-во МГУ, 1973.
13. Брусиловский С.А., Лаптева Л.А. Хлорность иловых растворов — геохимический индикатор субмаринной разгрузки подземных вод в Каспийское море. — Сб. "Комплексные исследования Каспийского моря", вып. 5. Изд-во МГУ, 1975.
14. Гаджиев Р.А. Подземные воды Бакинского амфитеатра в связи со строительством и благоустройством г. Баку. Автореф. канд. дис. Баку, Ин-т геологии им. И.М. Губкина АН АзССР, 1968.
15. Глазовский Н.Ф. О геохимическом значении соляных структур на дне морей. — В сб. "Вопросы взаимосвязи подземных и поверхностных вод", вып. 2. Изд-во МГУ, 1974.
16. Красинцева В.В. Гидрогеохимия хлора и брома. М., "Наука", 1968.
17. Крюков П.А., Жучкова А.А. Физико-химические явления, связанные с выделением растворов из горных пород. — Сб. "Современные представления о связанной воде в породах". М., Изд-во АН СССР, 1963.
18. Крюков П.А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск, "Наука", 1971.
19. Маев Е.Г., Лебедев Л.И. Особенности накопления карбоната кальция, железа и марганца в новокаспийских отложениях Каспийского моря (за пределами шельфа). — Сб. "Комплекс-

- ные исследования Каспийского моря", вып. 1. Изд-во МГУ, 1970.
20. Марков К.К., Суетова И.А. Эвста- тические колебания уровня океана. - Сб. "Основные проблемы изучения четвертичного периода". М., "Нау- ка", 1965.
 21. Мняки Я. Основы геохимии, Л., "Нед- ра", 1969.
 22. Налимов В.В. Применение матема- тической статистики при анализе ве- щества. М., Физматгиз, 1960.
 23. Пахомова А.С., Затучная Б.М. Гидрохимия Каспийского моря. Л., Гидрометеоздат, 1969.
 24. Пушкина З.В. Поровые воды глини- стых пород и их изменение по разре- зу. - Труды Геол. ин-та АН СССР, т. 115, 1965.
 25. Тагеева Н.В., Тихомирова М.М. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. М., Изд-во АН СССР, 1962.
 26. Уорсинг А., Геффнер Дж. Мето- ды обработки экспериментальных дан- ных. М., ИЛ, 1949.
 27. Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., "Наука", 1972.

О ТОЧНОСТИ РАСЧЕТА ИОННОГО СТОКА В ВОДОЕМ

Методы расчета ионного стока основаны на использовании величин расхода воды и концентрации ионов или же минерализации воды [1, 2, 7, 8]. Поскольку, как правило, исходными данными для расчетов служат результаты химического анализа единичных проб воды с поверхности середины реки, неоднородность химического состава воды по живому сечению обычно не учитывается. В то же время в литературе имеется много указаний на существенную неоднородность химического состава воды по живому сечению реки.

О.А. Алекин указывает [1], что явление неоднородности химического состава отмечается для многих рек (например, в Эльбе после впадения в нее Заале, в Тллинойс после впадения Деллейн, в Миссисипи после впадения Миссури). Различные стороны вопроса о неоднородности химического состава воды по ширине реки, вызванной впадением притоков и изменением характера питания рек, исследованы в работах А.О. Трифонова [10], Г.И. Долгова [6], А.А. Горюнова [5], Н.М. Бочкова [3], А.А. Зенина [7] и др.

Неоднородность состава воды по ширине реки, вызванная впадением притоков, наблюдалась автором в 1969-1970 гг. на малых реках Тальша. Полное смещение вод при этом происходило весьма быстро.

Исследования неоднородности химического состава воды по ширине реки Куры свидетельствуют о том, что изменение концентрации ионов по живому сечению может быть обусловлено не только впадением притоков, но и другими факторами.

Изучение процессов перемешивания разнородных масс в натуральных условиях (на Куру) и влияния сбросов коллекторных вод на солевой сток реки впервые приведены в работе [4]. В качестве индикатора бралось содержание хлоридов, которых в коллекторных водах было в 60 раз больше, чем в воде Куры. Для расчета использовалась приближенная формула Г.М. Риммара, полученная из уравнения турбулентной диффузии методом конечных разностей. Автор пришел к выводу, что полное перемешивание коллекторных вод с речными происходит на расстоянии 1,3 км от коллектора.

С 1970 г. сброс все возрастающих объемов коллекторных вод в Куру практически прекращен. Однако неоднородность химического состава воды по живому сечению, наблюдавшаяся до прекращения сбросов коллекторных вод в Куру (табл. 1), имеет место на протяжении всего нижнего течения и в настоящее время. При этом разница между величинами минерализации воды из разных горизонтов живого сечения нередко достигает больших величин. Так, например, 18.1.1971 г. на 1 км ниже водослива Мингечаурской ГЭС, где нет ни боковой приточности, ни выпуска хозяйственно-бытовых вод, минерализация воды на поверхности у левого берега была 448 мг/л, в середине реки 397 мг/л и у правого берега 510 мг/л, т.е. разница между этими величинами доходила до 113 мг/л.

Как видно из табл. 2, у вершины дельты эта разница нередко превышает 100-200 мг/л. Очевидно, что величины минерализации воды с поверхности середины реки, обычно принимаемые для расчета ионного стока, в таких случаях не могут быть распространены на все живое сечение реки.

Таблица 1

Изменение минерализации (мг/л) воды Куры по живому сечению в устье Юго-Западного рукава

Дата	Левый берег		Середина		Правый берег	
	I	II	I	II	I	II
1968 25.2	662	606	606	611	600	597
1969 26.4	655	685	679	724	708	703
28.6	844	879	833	833	899	840
28.7	838	1049	1058	1051	1089	1073
18.10	724	654	718	728	594	698
25.12	817	824	804	835	898	818

Примечание. I - поверхность реки, II - дно.

Таблица 2

Изменение минерализации (мг/л) воды Куры на поверхности у вершины дельты

Дата	Левый берег	Середина	Правый берег
1970 8.3	662	737	662
5.6	1212	1228	1185
31.8	784	1057	1082
26.9	634	604	646
1971 7.5	1590	1605	1481
3.7	1462	1455	1376

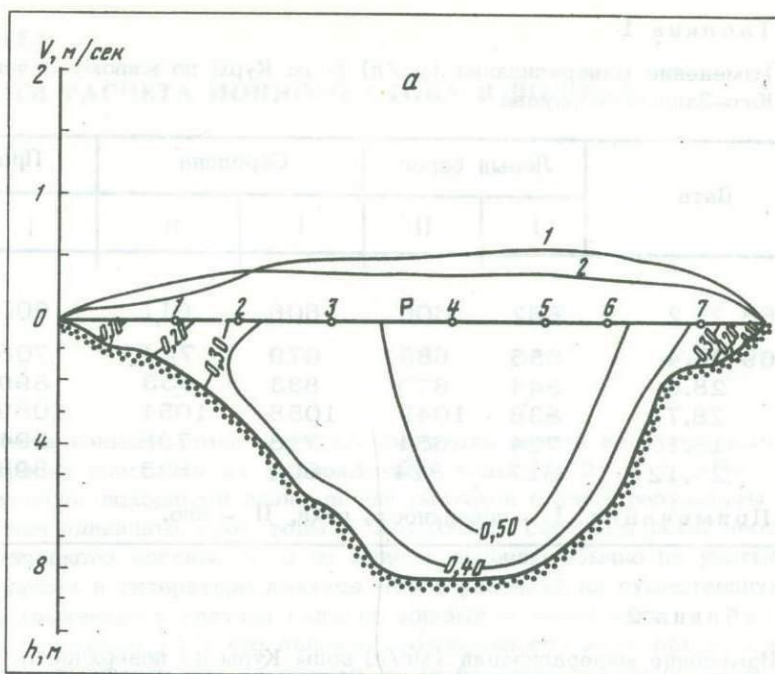
Для доказательства справедливости этой версии произведены специальные гидрологические и гидрохимические работы. Исследовались динамика русла и потока, а также распределение минерализации воды по живому сечению. Работы производились при отсутствии подпора с моря. Одновременно измерялся расход воды и брались пробы воды на химический анализ по скоростным вертикалям в двух точках: на относительных глубинах 0,2 и 0,8. Вынос ионов в точке (единичный вынос ионов) вычислялся как произведение скорости течения на величину минерализации воды в точке, вынос ионов через вертикаль (элементарный вынос ионов) по формуле

$$r_i = \frac{V_{0,2}C_{0,2} + V_{0,8}C_{0,8}}{2} \text{ (г.см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}\text{)},$$

а вынос ионов через поперечное сечение реки (полный вынос ионов) по формуле

$$R = [kr_1f_0 + (\frac{r_1 + r_2}{2})f_1 + \dots + (\frac{r_{n-1} + r_n}{2})f_{n-1} + kr_n f_r] \text{ (г/сек)}.$$

Здесь $V_{0,2}$ и $V_{0,8}$ - скорости течения в см/сек; $C_{0,2}$ и $C_{0,8}$ - минерализация воды в мг/л на относительных глубинах 0,2 и 0,8 соответствующей вертикали



Динамика русла и потока р.Куры на гидростворе Северо-восточного Банка в период маловодья (а) и при большой водности реки (б); горизонтальный масштаб: в 1 см 10 м

ли; r_1, r_2, \dots, r_n - элементарные выносы ионов на соответствующих скоростных вертикалях в г/сек; k - коэффициент, зависящий от характера распределения скоростей в прибрежной зоне потока; f_0 - площадь водного сечения между берегом и первой скоростной вертикалью; f_1, f_2, \dots, f_{n-1} - площади водного сечения вертикали 1, 2, ..., $n-1$ (предпоследней); f_n - площадь между вертикалью n и берегом в 1 см^2 .

Площади водного сечения вычислялись по формулам, известным из гидрологии [9]:

$$f_0 = \left(\frac{h_0 + h_1}{2}\right) b_0 + \left(\frac{h_1 + h_2}{2}\right) b_1,$$

$$f_1 = \left(\frac{h_2 + h_3}{2}\right) b_2 + \left(\frac{h_3 + h_4}{2}\right) b_3 + \left(\frac{h_4 + h_5}{2}\right) b_4 + \left(\frac{h_5 + h_6}{2}\right) b_5,$$

$$f_n = \left(\frac{h_{n-1} + h_n}{2}\right) b_n,$$

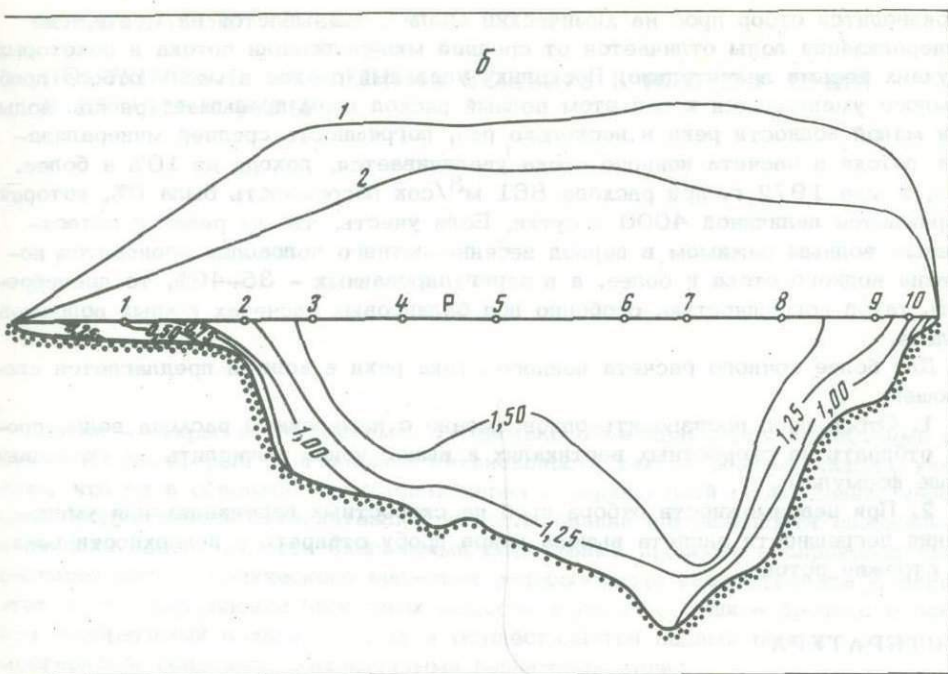
где h, h_1, h_2, \dots, h_n - глубины промерных вертикалей в см; b_1, b_2, \dots, b_{n-1} - расстояния между промерными вертикалями в м; b_0 и b_n - расстояния между крайними вертикалями и урезами в см^1 .

Погрешность секундного выноса ионов вычислялась как

$$\Delta R = \frac{R' - R}{R} \cdot 100\%,$$

где R' - количество ионов, выносимое рекой в 1 сек., вычислялось общепринятым в настоящее время способом: $R' = Q C_{\text{ПС}}$. Здесь $C_{\text{ПС}}$ - минерализация

¹ При измерении h_i и V_i соответственно в м и м/сек вынос выражается в т/сек.



1 - скорость потока на поверхности, 2 - у дна; цифры на кривых - скорость потока

воды с поверхности середины реки, которая в настоящее время служит основой для дальнейших вычислений стока ионов. Попутно рассчитывались средняя минерализация потока и погрешность минерализации воды с поверхности середины реки соответственно следующим образом:

$$C_{\text{ср}} = \frac{R}{Q} \text{ мг/л} \quad \text{и} \quad \Delta C_{\text{ср}} = \frac{C_{\text{пс}} - C_{\text{ср}}}{C_{\text{ср}}} \cdot 100\%.$$

Нетрудно догадаться, что величины ΔR и $\Delta C_{\text{ср}}$ равны между собой.

Анализ полученных данных подтверждает выводы Б.С. Штейнмана о том, что русло Куры в зависимости от водности претерпевает значительные деформации [4].

Нами совместно с Куринской устьевой станцией произведено несколько промеров поперечного сечения реки при разных фазах режима и построены поперечные профили гидроствора. На профили были нанесены распределение скоростей течения по живому сечению и места отбора проб на химический анализ (см. рисунок). Изменение эпюры скоростей течения речного потока в разные фазы режима показывает, что принятие минерализации поверхностной воды с середины реки, которая в настоящее время служит основой для дальнейших расчетов ионного стока, за среднюю минерализацию не всегда оправдано. Тогда, когда стержень потока располагается примерно в середине реки (рисунок, а), что обычно наблюдается на Куре в период маловодья, несмотря на неоднородность минерализации воды по живому сечению, погрешность от принятия минерализации поверхностной воды с середины реки за среднюю минерализацию получается незначительная (до 5%). Поскольку расход воды маленький, то и суточный вынос ионов выражается относительно малой величиной.

При большой водности реки происходит перераспределение скоростей течения и удельных расходов по ширине русла, стержень потока смещается к одному из берегов (рисунок, б). В этих случаях видимая середина потока, где

производится отбор проб на химический анализ, оказывается на месте, где минерализация воды отличается от средней минерализации потока в некоторых случаях весьма значительно. Поскольку удельный расход в месте отбора проб намного уменьшается и при этом полный расход воды превышает расход воды при малой водности реки в несколько раз, погрешность средней минерализации потока и расчета ионного стока увеличивается, доходя до 10% и более. Так, в мае 1972 г. при расходе $861 \text{ м}^3/\text{сек}$ погрешность была 6%, которая выражается величиной 4000 т/сутки. Если учесть, что на реках с естественным водным режимом в период весенне-летнего половодья проносится половина водного стока и более, а в зарегулированных - 35-40%, то пренебрегать такой погрешностью, особенно при балансовых расчетах южных водоемов, нельзя.

Для более точного расчета ионного стока реки в водоем предлагается следующее.

1. Отбор проб производить одновременно с измерением расхода воды, пробы отбирать на скоростных вертикалях и вынос ионов вычислять по указанным выше формулам.

2. При невозможности отбора проб на скоростных вертикалях для уменьшения погрешности расчета выноса ионов пробу отбирать с поверхности реки на стрежне потока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин О.А. Общая гидрохимия. Л., Гидрометеиздат, 1948.
2. Алекин О.А. Сток растворенных веществ с территории СССР. М., "Наука", 1964.
3. Бочков Н.М. Водная среда и изменение ее качества при регулировании стока как фактор водохозяйственного расчета. - Труды I совещ. по регулированию стока. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1956.
4. Гидрология устьевой области Куры. Л., Гидрометеиздат, 1971.
5. Горюнов А.А. Электропроводность воды р.Волги. - Труды ГГИ, вып.3, 1936.
6. Долгов Г.И. О неоднородности воды в Реке. - Русский гидробиол. ж., №3-4, 1928.
7. Зенин А.А. Неоднородность состава вьлжской воды и процессы смешения ее водных масс. - Гидрохимические материалы. Т. 31. М., Изд-во АН СССР, 1961.
8. Методические указания управления гидрометслужбы № 6 О. Под ред. П.П. Воронкова. Л., Гидрометеиздат, 1961.
9. Наставление гидрологическим станциям и постам, вып. 6, ч. 1. Л., Гидрометеиздат, 1957.
10. Трифонов А.О. О неоднородности воды р.Камы ниже устья р.Чусовой. - Изв. Биол. н.-и. ин-та и биол. станции при Пермском гос. ун-те, т. 6, вып.6, 1926.

ПОСТУПЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ОКЕАН С СУШИ И ИЗ АТМОСФЕРЫ

Океан – открытая геосистема, интенсивно обменивающаяся веществами с суши и атмосферой. При анализе интенсивности такого обмена следует учитывать, что он в основном происходит через поверхностный слой океана, через слой продуктивного фотосинтеза. При исследовании интенсивности снабжения и степени обеспеченности биогенными веществами процесса воспроизводства растительного органического вещества целесообразно рассматривать именно этот слой. Поступление биогенных веществ в океан с суши – процесс в основном необратимый в данную эпоху и осуществляется водами речного стока и атмосферными осадками, обогащенными веществом суши.

Известные сопоставления хлорности океанской воды с содержанием хлоридов в речном стоке [4] подтверждают лишь большую стабильность основного солевого состава воды в океане, но ни в коей мере не освещают вопрос о величине поступления биогенных веществ с суши в слой продуктивного фотосинтеза. Это объясняется тем, что соотношения в концентрациях хлоридов и лимитирующих биогенных элементов в речных и океанских водах различны, причем разница достигает двух порядков.

По данным, приведенным в работах О.А. Алекина [1,2], Б.А. Скопинцева [7] и других, можно представить интенсивность снабжения океана биогенными веществами с суши. Данные о поступлении растворенного органического вещества, приводимые Б.А. Скопинцевым [7], мы дополнили данными о поступлении с суши взвешенного органического вещества с речным стоком и в процессе абразии берегов, достигающей значительной величины [8] (табл. 1).

Приведенные цифры убедительно говорят о значении биогенных веществ суши в обеспечении ими поверхностных морских вод как базы для воспроизводства органического вещества в океане.

Таблица 1

Сравнение количества воды и компонентов речного стока и слоя фотосинтеза

Параметр	Слой продуктивного фотосинтеза (I)	Количество воды речного стока (II)	Отношение II/I, % к I
Объем воды	$1,4 \cdot 10^7 \text{ км}^3$	$36 \cdot 10^3 \text{ км}^3/\text{год}$	0,25
Минеральные вещества	$4,9 \cdot 10^{14} \text{ т}$	$3,2 \cdot 10^9 \text{ т/год}$	0,00065
Органическое вещество	$45 \cdot 10^9 \text{ т}$	$1,5 \cdot 10^9 \text{ т/год}^*$	3,3
Фосфаты	$280 \cdot 10^6 \text{ т}$	$1,4 \cdot 10^6 \text{ т/год}$	0,5

*Сумма растворенного, взвешенного органического вещества стока с суши и поступающего за счет абразии берегов.

Таблица 2

Схема распределения осредненных величин солености по водным массам и слоям в Атлантическом океане и зоны наибольшего поступления вод со стороны суши

Слой, м	Соленость (‰) водных масс			
	полярных	североатлантических (северных и западных)	присредиземноморских (восточных, североатлантических)	тропических (западноатлантических)
0 - 100	32,6	-	-	-
100 - 400	33,85	35,0	36,2	35,4-35,9
400 - 600	34,54	-	-	-
600 - 1000	35,0	35,5	-	-
1000 - 5000	-	34,93	34,94	-
Речной сток, км ³ /год	~ 4000		4000-8000	
Атмосферные осадки, тыс. км ³ /год	-	22,400	-	23,800

Таблица 2 (окончание) _

Слой, м	Соленость (‰) водных масс			
	экваториальных	южнотропических	субантарктических	антарктических
0 - 100	34,3	-	-	-
100 - 400	35,3	35,4-36,1	34,2	33,86
400 - 600	-	-	34,3	34,35
600 - 1000	34,85	34,7	34,53	34,64
1000 - 5000	-	34,85	-	-
Речной сток, км ³ /год	11 000-7500		Σ ≈ 20 000	
Атмосферные осадки, тыс. км ³ /год	21,200	13,500	23,600	Σ ≈ 105 000

Влияние вещества суши на химический биогенный состав поверхностного слоя океанской воды хорошо прослеживается в приантарктическом регионе, где с материка Антарктиды поступает много кремния [3], в северной части Атлантического океана [5], куда поступает с суши много фосфатов и кремния, в северо-восточной части Индийского океана и предустьевых районах крупных рек. Превышение величины испарения с поверхности океана над величиной атмосферных осадков на эту поверхность достигает ~11% и может обуславливать

лишь осолонение поверхностных морских вод. Опреснение же поверхностных вод определяется перераспределением, а также возвращением атмосферных осадков в океан в виде стока с суши, в том числе и в виде льдов. Поэтому величины пониженной солености против характерной средней величины для водной толщи океанов могут служить показателем зон наибольшего поступления вод с суши и через атмосферу (табл. 2).

Влияние вод суши и атмосферных осадков через осредненные величины солености вод в Атлантическом океане может быть представлено схемой, составленной нами с использованием расчетных данных, опубликованных В.Н. Степановым [8].

Средневзвешенную величину основной солености глубинной массы вод в первом приближении можно принять равной 34,85‰. Воды с основной для океана величиной солености располагаются ниже 1000 м, местами ниже 600 м и занимают объем порядка $200 \cdot 10^6$ км³, т.е. около 60% объема этого океана. Хорошо выделяются зоны влияния вод суши и избытка атмосферных осадков, полярные субантарктические и антарктические воды от центральной зоны с повышенной соленостью. Воды с пониженной соленостью распространяются до 600–1000 м и до дна и занимают объем не менее $60 \cdot 10^6$ км³, т.е. до 18% общего объема воды этого океана. Воды с повышенной соленостью занимают также поверхностный слой до 1000 м, и глубинные слои под ними с величиной солености на 0,5–0,9‰ выше средней. Их объем можно принять равным $\geq 70 \cdot 10^6$ км³, т.е. не менее 20%.

Для Индийского океана, по тем же данным, можно влияние вод суши и избытка атмосферных осадков на распределение водной толщи трех категорий солености представить следующей схемой (табл. 3).

Таблица 3

Схема распределения осредненных величин солености по водным массам и слоям в Индийском океане и зоны наибольшего поступления вод со стороны суши

Слой, м	Соленость (‰) водных масс					
	северных	южных (частично)	южных приэкваториальных	южных тропических	южных умеренно-тропических	антарктических
0–100	36,1	33,8–34,8	34,8	-	-	-
100–500	35,4	-	35,15	35,3	35,35	-
500–4000	-	35,0	-	-	-	-
4000–5000	34,77	34,86	34,73	34,72	34,77	34,64
Речной сток, км ³ /год	3600			1500		
Атмосферные осадки, км ³ /год	17 900		30 800		36 900	

Среднюю величину солености основной массы Индийского океана ниже 500–600 м, а в области Аравийского моря ниже 1500 м можно принять равной 34,75‰. Объем этой основной водной толщи достигает $220 \cdot 10^6$ км³, т.е. 75% всего объема этого океана.

Хорошо выделяются зоны пониженной солености, характеризующие влияние стока с суши и избытка атмосферных осадков, расположенные в области Бенгальского залива и в приантарктических водах. Их объем составляет около 9% и достигает почти $20 \cdot 10^6$ км³.

Таблица 4

Схема распределения относительных величин избытка испарения над атмосферными осадками и стока с суши в северной и южной частях Тихого океана

Координаты	Зона	Избыток испарения над атмосферными осадками, %	Сток с суши, км ³ /год
60° с.ш.	Субарктическая, субполярная	30	8800
~40° с.ш.		65	
0°	Экваториальная, Умеренно-тропическая	76	2300
~40° ю.ш.			
60° ю.ш.	Антарктическая, субантарктическая	28	

Воды повышенной солености заполняют всю остальную поверхностную зону океана до 500–600 м и в Аравийском море до 1500 м и составляют более 15% воды этого океана, т.е. $55 \cdot 10^6$ км³.

Еще более характерную схему, показывающую влияние речного стока и избытка атмосферных осадков на распределение солености в Тихом океане можно составить на основе разработок В.Н. Степанова [8] и М.А. Радзиховской [6] (табл. 4).

Глубинная основная масса тихоокеанской воды (ниже 500–1000 м) с соленостью около 34,6‰ занимает объем порядка $550 \cdot 10^6$ км³, т.е. около 76% всего объема океана. Воды с пониженной соленостью в северной части океана занимают $81 \cdot 10^6$ км³ (из них $2,2 \cdot 10^6$ км³ с соленостью особо пониженной), в южной части – $36 \cdot 10^6$ км³. Воды с повышенной соленостью в северной части занимают объем порядка $9,8 \cdot 10^6$ км³, в южной части океана – $26,3 \cdot 10^6$ км³.

Следует обратить внимание на то, что все полярные и даже субполярные наиболее опресненные воды являются областями весьма высокой биопродуктивности, несмотря на то что это зоны конвергенции в глобальном аспекте.

В океанах можно выделить три категории водной толщи по средним величинам солености. Основная водная толща океанов со средними величинами солености, характерными для нижних, глубинных, слоев, в Тихом и Индийском океанах составляют около 75%, в Атлантическом океане не менее 60% общего объема. Пониженные величины солености против характерных средних для океанов свидетельствуют о значении вод суши и перераспределения атмосферных осадков в формировании океанских поверхностных вод (до 500–1000 м).

Распространение биогенных веществ суши в океане зависит от динамики морских вод, однако непосредственно, быстрому их проникновению в центральные области иногда препятствует поток постоянного, геострофического течения, затрудняющий их смешение с иной водной массой. Схема распределения фосфатов [10,11] и другие материалы [9] позволяют считать, что постоянные течения в океанах можно рассматривать как своего рода граничные зоны, затрудняющие быстрое перемешивание различных вод в океане. Так, например, круговое антарктическое течение служит своеобразной граничной зоной, затрудняющей быстрое проникновение этих вод с высоким содержанием биогенных элементов в более северные области океанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1953.
2. Алекин О.А. Химия океана. Л., Гидрометеиздат, 1966.
3. Аржанова Н.В. Особенности гидрохимического режима моря Скотия. М., изд. ОНТИ ВНИРО, 1973.
4. Бруевич С.В. Элементный состав воды Мирового океана. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1948.
5. Буркальцева М.А. Атлас распределения биогенных веществ. М., изд. ОНТИ ВНИРО, 1974.
6. Радзиковская М.А. Объемы основных питательных масс южной части Тихого океана. - Океанология, т. 5, вып. 5, 1965.
7. Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах. - Труды ГОИН, вып. 17(29), 1950.
8. Степанов В.Н. Главнейшие специфические черты структуры вод океанов. - Океанология, т. 2, вып. 1, 1962; т. 9, вып. 5, 1969.
9. Федосов М.В. Некоторые особенности формирования химического состава океанской воды. - Генеральная Ассамблея МГГ. Берн, изд. Международной Ассоциации океанографии, 1967.
10. Федосов М.В. Теоретические основы формирования биогенной химической базы биопродуктивности вод океанов и морей. - Труды ВНИРО, т. 75. М., "Пищевая промышленность", 1972.
11. Федосов М.В., Максимова М.П., Буркальцева М.А. Карты распределения средних величин фосфатов в Мировом океане. М., изд. ОНТИ ВНИРО 1971.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ ВОДОРАСТВОРИМОГО СУЛЬФАТА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ВОДОЕМОВ

Поверхностные воды характеризуются различным изотопным составом водорастворимого сульфата в зависимости от их генезиса и биохимических и химических процессов, протекающих в них и в придонном слое осадков.

Изучение изотопного состава серы поверхностных вод выявило определенные закономерности. Изотопный состав сульфата океанской воды очень стабилен, среднее значение $\delta^{34}\text{S}$ близко к 20‰ . Сульфатная сера открытых морей, не испытывающих заметного опреснения, отличается от океанской очень незначительно — на несколько десятых промилле. Опресненные участки открытых морей характеризуются уже заметно облегченной серой. Так, для сульфата залива Великая Салма Белого моря, где соленость 25‰ , значение $\delta^{34}\text{S} = +19,4\text{‰}$, а в небольшой Ермольевской губе этого же залива, принимающей в себя ручей, значение $\delta^{34}\text{S}$ снижается до $+17,0\text{‰}$.

Изотопный состав сульфатной серы морей средиземноморского типа, не теряющих связей с океаном, находится в прямой зависимости от соотношения океанских и пресных вод. Вода Средиземного моря в его центральной части содержит сульфат, не отличающийся от океанского ($\delta^{34}\text{S} = +19,5\text{‰}$), в центральной части Черного моря $\delta^{34}\text{S} = +19,3\text{‰}$, у побережья — $+18,9\text{‰}$.

Для Азовского моря, являющегося огромным мелководным заливом Черного моря, значения $\delta^{34}\text{S}$ изменяются от $+12,8\text{‰}$ в средней части опресненного Таганрогского залива до $+18,2\text{‰}$ в Темрюкском заливе, где поступающая черноморская вода почти не претерпевает разбавления.

Сульфатная сера пресных поверхностных вод и атмосферных осадков в основном значительно обогащена легким изотопом по сравнению с морским сульфатом. Для больших рек значения $\delta^{34}\text{S}$ лежат примерно между $+3,0$ и $+7,5\text{‰}$, для атмосферных осадков около $+6,5\text{‰}$. Однако в небольших реках и водоемах колебания значений иногда очень велики (от $-21,5$ до $+19\text{‰}$). Это разнообразие изотопного состава связано с поступлением в поверхностные воды серы различного происхождения и состава в зависимости от режима их водного питания, а именно: а) из подземных пластовых вод; б) из грунтовых вод; в) из атмосферных осадков; г) из коренных пород, подстилающих дно водоемов. Кроме того, для отдельных водоемов существенное значение может иметь фракционирование стабильных изотопов серы, сопровождающее бактериальную сульфатредукцию в осадках. В определенных случаях важное значение в формировании изотопного состава сульфатной серы поверхностных вод приобретает антропогенный фактор.

Сульфаты водовмещающих пород, равно как и коренных пород, подстилающих ложе водоемов, по изотопному составу серы можно разделить на три группы.

1. Сульфатные породы морского генезиса (гипсы и ангидриты).
2. Сульфатные породы континентального генезиса.
3. Вторичные сульфаты, образовавшиеся при окислении биогенных сульфидов.

Первые образовались при осаждении в древних бассейнах и имеют изотопный состав серы, сходный с составом водорастворимого сульфата океана со-

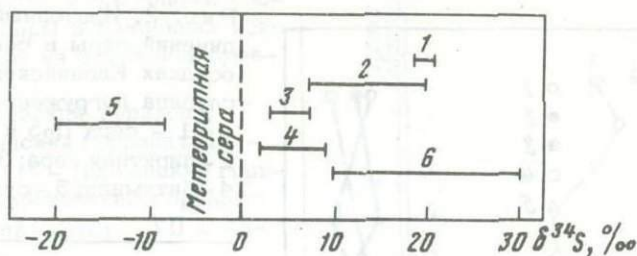


Рис. 1. Изотопный состав серы сульфатов гидросферы

1 - сульфаты современного Мирового океана; 2 - сульфаты внутренних морей; 3 - сульфаты атмосферных осадков; 4 - сульфаты вод суши (наиболее часто встречающиеся значения); 5 - вторичные сульфаты из пород (наиболее часто встречающиеся значения); 6 - сульфаты древних океанов

ответствующей геологической эпохи. Гипсы континентального генезиса по сравнению с морским значительно обогащены ^{32}S . Вторичные сульфаты отличаются весьма пестрым изотопным составом (от $-28,2\text{‰}$ до $+7\text{‰}$), $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов почв также колеблется в очень широких пределах (от $-28,0$ до $+7,8\text{‰}$) в зависимости от состава сульфатов коренных пород и интенсивности процессов, протекающих в почвах [4, 5]. На рис. 1 представлены вариации значения $\delta^{34}\text{S}$ для сульфатов поверхностных вод и водовмещающих пород. Накопленные к настоящему времени материалы об изотопном составе серы различных природных объектов открывают возможность использования изотопных методов для решения отдельных вопросов гидрохимии.

В первую очередь следует упомянуть о решении такого важного для гидрохимии и геохимии вопроса, как генезис сероорганических соединений и аутигенных сульфидных минералов в морских илах. Как показало изучение изотопного состава, эти соединения своим происхождением обязаны сероводороду, образующемуся в приповерхностных слоях осадков, и сероорганические соединения биомассы гидробионтов в их формировании играют лишь незначительную роль.

Весьма перспективным оказалось использование изотопных данных при рассмотрении такой крупной проблемы, как эволюция солевого состава океана, а также для уточнения стратиграфического положения соленосных толщ. Изучение изотопного состава серы нефтей позволяет решать не только многие вопросы нефтяной геологии, но и судить о палеогидрогеологических особенностях бассейнов, с которыми нефти связаны генетически [1].

Более подробно эффективность применения изотопных методов исследования для гидрохимии может быть проиллюстрирована на примере современного и древнего Каспия. На рис. 2 представлены результаты исследования изотопного состава серы по разрезу современных каспийских осадков. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что все восстановленные формы соединений серы значительно обогащены изотопом ^{32}S и что в каждой отдельной пробе ила различные восстановленные соединения серы, в том числе и органические, имеют близкий изотопный состав. Аналогичные результаты были получены рядом исследователей для Черного и Балтийского морей, Калифорнийского залива, фьордов Новой Зеландии и др. Подобное распределение изотопов убедительно свидетельствует о генетической близости всех восстановленных форм серы в осадках и об их связи с сероводородом бактериального происхождения, образующимся при восстановлении сульфата морской воды, а также выявляет ведущую роль биогенной редукции сульфата в формировании изотопного состава различных форм серы в осадках.

Чрезвычайно любопытные результаты были получены нами при расчете изотопного баланса серы в Каспийском море. Нужно сказать, что эта первая в своем роде попытка подведения изотопного баланса для отдельно взятого водоема. Были тщательно проанализированы все основные этапы круговорота

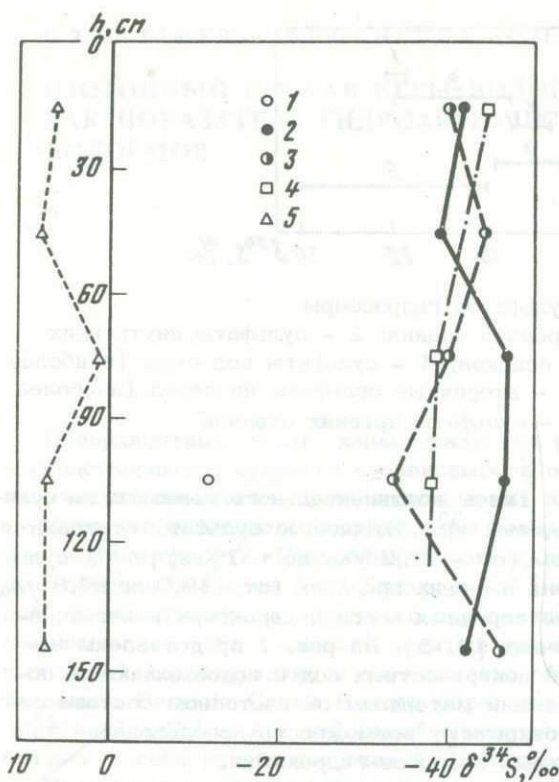


Рис. 2. Изотопный состав соединений серы в современных осадках Каспийского моря (h — глубина погружения осадка)

1 — сера H_2S и сульфидов; 2 — пиритная сера; 3 — свободная; 4 — битумная; 5 — сульфатная

серы в море. Количественный учет проведен в основном по литературным данным, изотопный — по нашим и данным А.Л. Рабиновича [3].

Был определен изотопный состав сульфата воды Северного и Среднего Каспия, ряда рек его бассейна, атмосферных осадков и почв близлежащих районов, а также количественный и изотопный состав форм серы в осадках. В результате был составлен баланс серы в море в двух вариантах. В первом из них сток рассчитан по литературным данным, во втором — для случая стабилизации концентрации SO_4^{2-} и его изотопного состава (см. таблицу).

Невязка прихода и расхода по варианту А достигает почти 1/3. Если исходить из этих данных, то ежегодное уменьшение концентрации сульфат-иона в море должно достигать 6,6‰, чего в действительности не наблюдается.

Данные о количественном содержании и изотопном составе сульфатной серы в раковинах ископаемых и современных моллюсков говорят о том, что в течение новокаспийского времени концентрация иона SO_4^{2-} в воде и его изотопный состав существенно не менялись и были близки к современному, следовательно, в целом приходно-расходный баланс сульфата в море сходился, несмотря на отклонения в отдельные периоды в ту или иную сторону.

Можно рассчитать количественный и изотопный баланс серы в море, приняв как данное соответствие прихода и расхода (см. таблицу, вариант А). Все статьи этого баланса достаточно обоснованы фактическим материалом, кроме одной — подземного стока, являющейся величиной расчетной. Подземный сток, как известно, наименее разработанный элемент водного баланса моря. Его оценка, по данным различных авторов, колеблется более чем на 1230%.

Судя по изотопному составу серы (см. таблицу, вариант А), подземный сток должен в основном формироваться из грунтовых и аллювиальных вод, отличающихся облегченным изотопным составом серы сульфата и в ряде случаев содержащих сульфиды и H_2S . Сток из глубоких горизонтов, по-видимому, не играет заметной роли. Можно также допустить вынос в море облегченной серы в процессе грязевого вулканизма.

Основным фактором, определяющим количественный и изотопный баланс серы в море, является сток в Кара-Богаз-Гол. (Мы намеренно опускаем как второстепенные такие явления, как изменение объема и состава речного стока, а также климата и уровня моря.) Вынос солей в Кара-Богаз-Гол происходит только при уровне Каспия, близком к современному. При более высоком уровне между морем и заливом устанавливается двусторонний водообмен, при более низком — залив полностью отделяется от моря. При полном

Рис. 3. Количество и изотопный состав сульфатной серы в раковинах ископаемых моллюсков из отложений древнего Каспия

I - Новокаспийский горизонт; II - Верхнехвалынский горизонт; III - Хазарский ярус; IV - Поргянский горизонт; V - Верхнебакинский горизонт; VI - Апшеронский ярус; VII - Акчагыльский ярус

прекращении стока количество сульфата в море будет ежегодно увеличиваться на $30 \cdot 10^6$ т/год, т.е. на 13%, а его изотопный состав будет утяжеляться на $0,14\text{‰}$. Ответственным за это утяжеление является биогенная редукция сульфатов в осадке. При стоке в $10-11 \text{ км}^3$, при котором устанавливается равновесие, количество сульфата и его изотопный состав меняться не будут. При стоке в 25 км^3 , наблюдавшемся в 30-х годах текущего столетия, количество сульфата должно было убывать, а его изотопный состав - облегчаться.

Таким образом, обогащение сульфата

моря тяжелым изотопом ^{34}S происходит в периоды регрессии моря. Не исключено также наличие в водах Каспийского моря остаточного сульфата, поступавшего из Арало-Сарыкамышского бассейна по Узбою.

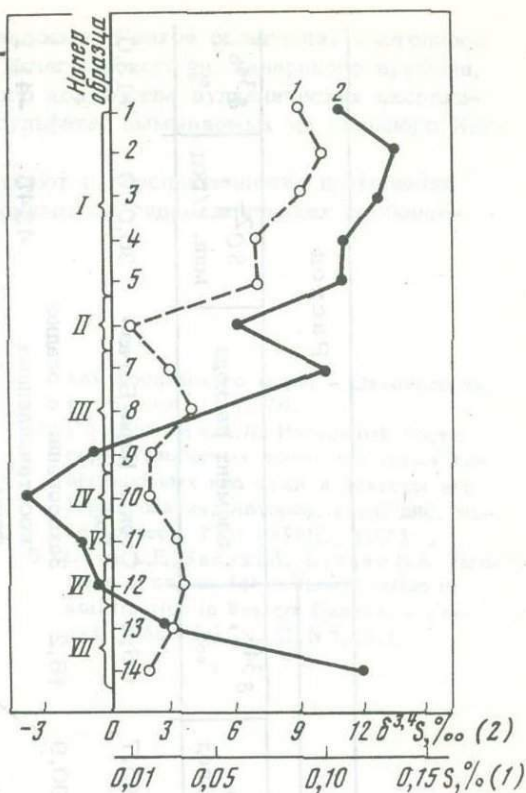
Изотопный состав серы раковин ископаемых моллюсков был с успехом использован для выявления гидрохимических особенностей бассейнов древнего Каспия [2].

Раковины моллюсков, в основном состоящие из CaCO_3 , содержат небольшие количества сульфатной серы. Изучение коллекции моллюсков из водоемов различной солёности - от пресноводных до морских - показало, что количество сульфатной серы в раковинах лежит в пределах между $0,01$ и $0,13\%$, содержание ее возрастает по мере увеличения концентрации сульфата в воде. Изотопный состав сульфатной серы, содержащейся в раковинах, практически идентичен составу серы водорастворимого сульфата водоема. Последний в свою очередь отражает особенности его гидрохимического режима (рис. 3).

Эти положения в равной степени распространяются и на раковины ископаемых моллюсков. Отсюда следует, что количество и изотопный состав серы раковин ископаемых моллюсков можно использовать для палеогидрохимических реконструкций древних бассейнов осадконакопления.

Справедливость этого положения доказана на раковинах древнекаспийских моллюсков. На рис. 3 образцы расположены по стратиграфическому разрезу осадков. Верхняя половина разреза характеризуется значениями $\delta^{34}\text{S}$, близкими к сульфатной сере современных каспийских моллюсков (от $+10,2$ до $+13,2\text{‰}$), нижняя отличается облегченным составом сульфата (от $+4,8$ до $-3,8\text{‰}$). Самый древний образец (14) содержит утяжеленную серу ($\delta^{34}\text{S} = +12,0$).

Сопоставление полученных нами результатов с имеющимися в литературе сведениями о палеогидрологических особенностях Каспийского бассейна полностью подтвердило результативность предложенного нами метода. В целом более легкий изотопный состав серы и небольшое ее содержание в раковинах



Количественный и изотопный баланс серы в Каспийском море

Приход						Расход		
вариант А			вариант Б					
элемент прихода	SO ₄ ²⁻ , млн. т/год	δ ³⁴ S, ‰	элемент прихода	SO ₄ ²⁻ , млн. т/год	δ ³⁴ S, ‰	элемент расхода	SO ₄ ²⁻ , млн. т/год	δ ³⁴ S, ‰
Речной сток	20 055,7	+5,6	Речной сток	20 045,7	+6,6	Сток в Кара-Богаз-Гол	30,000	+13,0
Атмосферные осадки	1090,9	+6,2	Атмосферные осадки	1090,9	+6,2	Захоронение в осадке восстановленных форм	4545	-41,1
Подземный сток	16 547,8	+6,2	Подземный сток	1500	+4,0	сульфата	2925	+7,0
			Подземный сток (максимум)	2500	+4,0	Ветровой вынос	2 19,1	+11,3
			Итого (минимум):	22 636,6	+6,0	Изъятие с рыбой	5,3	+7,0
Итого:	37 694,4	+6,0	Итого (максимум):	23 636,6	+6,0	Итого:	37 694,4	+6,0

Примечание, Вариант А: подземный сток рассчитан для случая стабилизации концентрации SO₄²⁻ и его изотопного состава; вариант Б: подземный сток рассчитан по литературным данным.

моллюсков соответствуют опреснению водоема. Резкое облегчение изотопного состава серы, отмечавшееся от конца ачкагыльского до хазарского времени, связано с поступлением в море большого количества вулканических эксгальций, а также сульфидов и вторичного сульфата, вымываемых из большого Кавказского хребта.

Приведенные материалы свидетельствуют о перспективности применения изотопного состава серы в качестве показателя гидрохимических особенностей водоема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еременко Н.А., Панкина Р.Г., Ботнева Т.А., Максимов С.П., Мехтиева В.Л., Ивлев А.А. Стабильные изотопы в геохимии нефти. М., "Недра", 1974.
2. Мехтиева В.Л. Об использовании изотопного состава серы раковин ископаемых моллюсков для определения палеогидрохимических условий древних водоемов. - Геохимия, № 11, 1974.
3. Мехтиева В.Л., Рабинович А.Л. Изотопный баланс серы в воде и осадках Каспийского моря. - Океанология, т. 15, вып. 1, 1975.
4. Рабинович А.Л. Изотопный состав серы сульфатных ионов некоторых порфированных вод суши и факторы его формирования. Автореф. канд. дис. Новочеркасск, ГХИ ГУГМС, 1971
5. Lowe L.E., Sasaki A., Krouse H.R. Variations of sulfur-34: sulfur-32 ration in soil fraction in Western Canada. - Canadian. J. Soil Sci., v. 51, N 1, 1971.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕДИ, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И УРАНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭТИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Изучение геохимического поведения микроэлементов в морской воде требует наличия надежных методик их количественного определения. В настоящее время подавляющее большинство аналитических методов не обладает достаточной чувствительностью для прямого определения микроэлементов в морской воде. Количественное определение становится возможным лишь после предварительного концентрирования элементов.

Для концентрирования микроэлементов из морской воды используют обычно соосаждение, экстракцию или сорбцию. Применение любого из этих методов при правильной постановке эксперимента позволяет осуществлять количественное концентрирование интересующих микроэлементов. Однако перечисленные методы далеко не одинаковы с точки зрения удобства работы, особенно в условиях морской экспедиции.

Например, осуществление экстракции из проб значительного объема (более 3 л) вызывает определенные трудности и необходимость применения специальной аппаратуры, обеспечивающей эффективное взаимодействие экстрагента с морской водой. Используемые высокоселективные экстрагенты обычно в значительной степени растворимы в морской воде, и требуется предварительное насыщение пробы органической фазой, что ведет к большому расходу экстрагентов. В процессе экстракции часто необходимо подкисление пробы и введение комплексообразующих реагентов. Если также учесть такие характерные трудности, как образование эмульсии и накопление элементов на границе раздела фаз, то становится понятным, почему экстракция не нашла пока широкого применения для концентрирования микроэлементов из морской воды.

Основной недостаток метода соосаждения применительно к концентрированию микроэлементов из морской воды заключается в его малой селективности на стадии получения и растворения осадка, что вносит дополнительные сложности при последующем определении элементов. Следует также отметить, что при необходимости проведения концентрирования из проб большого объема метод соосаждения с практической точки зрения не является удобным, так как фильтрование осадка занимает достаточно много времени.

В большей степени специфическим требованиям, предъявляемым к концентрированию микроэлементов из морской воды, удовлетворяет метод сорбции на ионообменных смолах (ионитах) в колонке. Данный метод не требует сложной аппаратуры, а всего лишь колонки и напорной склянки. Метод достаточно селективен как на стадии сорбции, так и на стадии элюирования. Проведение сорбции в колонке позволяет достичь количественной сорбции, поскольку при этом удаление продуктов реакции током раствора способствует более глубокому прохождению реакции сорбции за счет смещения равновесия. Сорбцию можно осуществлять из больших объемов воды без дополнительного усложнения методики. Правильный выбор параметров процесса позволяет при этом добиться удовлетворительного времени проведения концентрирования.

Целью настоящей работы являлось создание методик сорбционного концентрирования меди, никеля, кобальта и урана для их последующего количественного определения в морской воде. При этом необходимо было экспериментальным

путем выбрать наиболее эффективные иониты, высоту и диаметр колонки, скорость фильтрации морской воды и элюента, состав элюента. Также необходимо было подобрать наиболее целесообразный метод окончательного определения элементов.

В настоящее время выпускается промышленностью и синтезируется в опытном порядке большое количество ионообменных смол, главным свойством которых, определяющим их сорбционное поведение, является химическая структура сорбентов. С целью выявления наиболее эффективных ионитов по отношению к меди, никелю, кобальту и урану при их сорбции из морской воды было изучено в лабораторных и натуральных условиях 65 марок ионитов различного химического строения. Установлено, что повышенным сорбционным сродством к микроэлементам-металлам морской воды обладают ионообменные смолы, имеющие в своем составе комплексообразующие функциональные группы. Процесс сорбции в данном случае можно охарактеризовать как гетерогенное комплексообразование микроэлементов с функциональными группами ионитов. По мере уменьшения сорбционной способности изученные классы комплексообразующих ионитов располагаются в следующий ряд:

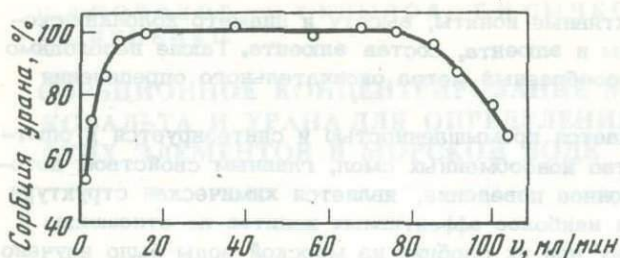
азотсодержащие аниониты	>	азоткарбоксилсодержащие полиамфолиты	>	азотфосфорсодержащие полиамфолиты	>
>	карбоксильные катиониты	>	фосфорнокислые катиониты.		

Все ионообменные смолы перечисленных классов могут быть использованы в методиках сорбционного концентрирования микроэлементов-металлов из морской воды. Однако азотсодержащие аниониты, стоящие на первом месте в данном ряду, наиболее предпочтительны для этих целей, так как данные ионообменные смолы менее чувствительны к катионам макросостава морской воды. Фосфорнокислые катиониты, стоящие на последнем месте ряда, напротив, обладают высоким сродством к катионам макросостава, конкурентное влияние которых ухудшает сорбцию микроэлементов. Таким образом, на основании проведенных исследований в данной работе для сорбции меди, никеля, кобальта и урана были выбраны выпускаемые отечественной промышленностью азотсодержащие поликонденсационные аниониты марок ЭДЭ-10п и АН-2ф, содержащие в качестве комплексообразующих функциональных групп $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, $-\text{OH}$.

Поскольку образцы использованных промышленных ионитов содержат примеси металлов, то они подвергались предварительной очистке, которая заключалась в многократной последовательной обработке растворами 5%-ной HCl и 5%-ной NaOH . Чистота подготовленных таким образом ионообменных смол проверялась путем спектрального анализа остатка после сжигания 10 г сорбента. Иониты перед сорбцией приводились в равновесие с упрощенным модельным раствором морской воды ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) с ионной силой 0,7 и рН 8,0. В опытах использовалась фракция сорбента с размером зерен 0,25-0,50 мм.

Полнота сорбции микроэлементов в колонке при выбранном сорбенте зависит от ряда факторов, основными из которых являются скорость фильтрации морской воды и высота слоя сорбента. В рамках поставленной задачи целесообразно было искать оптимального соотношения между этими двумя параметрами ввиду большого объема необходимых в этом случае экспериментальных исследований. Более простое решение заключается в нахождении минимального значения скорости фильтрации морской воды (как наиболее важного фактора, который в конечном счете определяет время концентрирования), обеспечивающего количественную сорбцию. При этом диаметр колонки и высота слоя сорбента выбирались на основании литературных данных [4].

В данной работе для концентрирования выбрана колонка диаметром 1,5 см с высотой слоя сорбента 40 см. На этой колонке изучалась полнота сорбции микроэлементов из натуральной морской воды в зависимости от скорости фильтрации воды. Полученная зависимость для урана (см. рисунок) свидетельствует о



Зависимость полноты сорбции урана в колонке от скорости фильтрации морской воды

том, что как большие, так и слишком малые скорости приводят к незначительной сорбции. Аналогичные по виду зависимости получены при сорбции меди, никеля и кобальта. Для каждого элемента существует свой оптимальный интервал скоростей, в пределах которого следует проводить сорбционное концентрирование.

Экспериментально установленному факту уменьшения сорбции при малых скоростях фильтрации раствора не представляется возможным дать удовлетворительное объяснение на основании существующих теоретических представлений. Однако это явление следует иметь в виду при разработке методик сорбционного концентрирования микроэлементов, так как оно, видимо, является достаточно общим, поскольку обнаружено для всех четырех изученных элементов.

Элюирование сорбированных металлов из колонки можно проводить растворами минеральных кислот значительных концентраций. Десорбция в этом случае происходит за счет разрушения кислотой комплексных соединений микроэлементов с функциональными группами, существующих в фазе ионита. В данной работе установлено экспериментально, что для десорбции меди и никеля в качестве элюента может применяться раствор 2N HCl, а для кобальта — 3N HCl. Существенным недостатком десорбции кислотой является отсутствие дополнительного разделения в ходе этой операции, так как вместе с интересующими элементами из фазы ионита вымываются и другие металлы.

Значительного разделения на стадии элюирования можно добиться применением растворов комплексообразующих реагентов. Так, эффективным элюирующим раствором для урана является 10%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. В процессе элюирования уран из фазы ионита переходит в фазу раствора в виде прочного комплексного аниона $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. В раствор карбоната аммония вместе с ураном частично переходят лишь ванадий, молибден, алюминий и торий.

Анализ микроэлементов в элюате можно проводить различными методами. Для определения урана может быть рекомендован фотометрический метод с использованием реагента арсеназо III [3]. Металлы, которые переходят в элюат вместе с ураном, не мешают его определению этим методом.

Медь, никель и кобальт можно определить фотометрически [1, 2]. Однако, ввиду того что элюирование кислотой не является селективным, необходимо проведение дополнительных операций по отделению мешающих элементов. Избежать этого можно, проводя окончательное определение на атомно-абсорбционном спектрофотометре [5]. Использование данного прибора позволяет проводить анализ элюата с достаточной точностью и без предварительного разделения элементов. На одно определение необходимо не более 1 мл раствора.

Для определения меди в данной работе также был с успехом применен потенциометрический метод с использованием селективного к ионам меди электрода, изготовленного в опытно-порядке в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Нижний предел определения меди в элюате потенциометрическим методом составляет 70 мкг/л. Микроэлементы морской воды, присутствующие в элюате, не мешают определению меди. Электрод может применяться в сочетании с любым рН-метром.

Таким образом, в результате проведенных исследований были предложены методики сорбционного концентрирования меди, никеля, кобальта и урана из морской воды. Параметры методик приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры разработанных методик концентрирования урана, меди, никеля и кобальта

Параметр	U	Cu	Ni	Co
Марка ионита	АН-2ф	ЭДЭ-10П	ЭДЭ-10п	ЭДЭ-10п
Скорость сорбции, мл/мин	60-65	45-50	45-50	20-25
Элюент	10%-ный $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	2N HCl	2N HCl	3N HCl
Конечное опре- деление	Фотометрическое	Потенцио- метрическое	Атомно-аб- сорбционное	Атомно-аб- сорбцион- ное

Примечание. Диаметр колонок составлял 1,5 см, высота слоя 40 см, объем пробы морской воды 1-10 л, объем элюента 25 мл, скорость элюирования 2-3 мл/мин.

Таблица 2

Результаты опытов с дополнительным введением металлов (мкг) в пробу натуральной морской воды

U		Cu		Ni		Co	
I	II	I	II	I	II	I	II
0	32	0	24	0	16	0	40
5	38(37)	5	30(29)	6	23(22)	10	48(50)
10	42(42)	15	38(39)	12	27(28)	20	61(60)
20	54(52)	25	49(49)	24	40(40)	40	79(80)
40	71(72)	-	-	36	53(52)	-	-

Примечание. I - введено; II - определено; в скобках указано ожидаемое расчетное содержание металла в пробе.

Таблица 3

Определение концентрации урана в поверхностных водах Тихого океана

Координаты	Дата	[U], мкг/л	Координаты	Дата	[U], мкг/л
19°09' с.ш.	30.01.73	2,9	17°55' с.ш.	27.02.73	2,8
175°27' в.д.			130°11' в.д.		
20°11' с.ш.	03.02.73	3,1	18°51' с.ш.	02.03.73	2,7
165°56' в.д.			116°22' в.д.		
18°08' с.ш.	24.02.73	3,0	25°23' с.ш.	09.03.73	2,8
141°02' в.д.			109°51' в.д.		

Проверка надежности предложенных методик осуществлялась введением различных количеств металлов в пробы натуральной морской воды объемом 10 л, которые были отобраны в одной точке одновременно и поэтому содержали одинаковое исходное количество микроэлементов. Из данных проб проводилось концентрирование и определение металлов в соответствии с разработанными методиками. Результаты опытов, представленные в табл. 2, свидетельствуют о допустимых величинах отклонений между ожидаемыми и полученными значениями.

Разработанные методики сорбционного концентрирования микроэлементов были доведены до уровня практического применения и использовались для определения урана в поверхностных водах Тихого океана (табл. 3), а также для определения меди, никеля и кобальта (мкг/л) в прибрежных поверхностных водах Баренцева моря:

Cu	2,4	2,4	2,5	3,1	2,6	2,4;
Ni	1,6	1,4	1,6	1,8	1,7	1,5;
Co	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4.

В заключение следует отметить, что в настоящей работе приведены методики лишь для четырех микроэлементов, однако сорбционный метод в колонке с использованием ионообменных смол имеет все основания, чтобы стать универсальным методом концентрирования как индивидуальных микроэлементов морской воды, так и их групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А.И., Иванютин М.И., Фейчина З.Н. Колориметрический метод определения меди в никелевых электролитах. - Зав. лаб., т. 24, № 3, 1956.
2. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1961.
3. Саввин С.Б. Арсеназо III. М., Атомиздат, 1966.
4. Самуэлсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. М., "Химия", 1966.
5. Dean J.A., Theodore C.R. Flame emission and atomic absorption spectrometry, v. 2, N.Y., 1971.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФОСФАТОВ ЗА СЧЕТ РАБОТЫ „БИОФИЛЬТРА“ В ВЫСОКОПРОДУКТИВНЫХ РАЙОНАХ ОКЕАНА

Во время 17-го специализированного рейса НИС "Академик Курчатов" при работе в районе прибрежного Перуанского апвеллинга экспериментально были обнаружены высокие концентрации минерального растворенного фосфора. В рейсе были выполнены определения валового фосфора и рассчитаны величины органического фосфора, что позволило судить о трансформации соединений фосфора по вертикали. Необходимость определять валовое содержание фосфора возникла при исследовании экосистем поверхностного слоя океана. В эвфотическом слое огромное значение имеют органические соединения фосфора, которые содержат более 50% этого биогенного элемента и являются показателями интенсивности процессов фотосинтеза и деструкции органического вещества.

Методика определений

Определение валового фосфора в 17-м рейсе НИС "Академик Курчатов" выполнялось по прописи Королева [3] с некоторыми изменениями, которые были сделаны по ходу анализов. Во-первых, персульфат калия был заменен персульфатом аммония; во-вторых, объем пробы был увеличен до 50 мл и, в-третьих, персульфат аммония добавляли в виде сухой навески специальным мерником.

При использовании персульфата аммония значительно полнее удаляется хлор из проб морской воды и не требуется длительное кипячение на водяной бане с открытыми пробками в цилиндрах Несслера. Введение сухой навески позволило увеличить концентрацию персульфата аммония в пробе до 0,3 г на 50 мл и таким образом отказаться от разведения пробы в дальнейшем ходе анализа. Кроме того, при выполнении больших серий анализов (более 25 проб одновременно) нам не приходилось беспокоиться о нестойкости раствора персульфата аммония.

Вторым методом определения валового фосфора, который использовали для параллельных определений, являлся метод ультрафиолетового сжигания [1]¹. По сравнению с прописью [3] в 17-м рейсе НИС "Академик Курчатов" использовали несколько большую концентрацию H_2O_2 и увеличили время сжигания до 3,5 час. После УФ-сжигания потребовалось кипячение проб на водяной бане (1 час) для полного разрушения перекисных соединений.

Обсуждение результатов

Максимальные концентрации минерального фосфора наблюдались в придонном слое на прибрежных станциях Перуанского апвеллинга. На ст. 1465 на глубине 30 м концентрация минеральных фосфатов равнялась 8,57 мкг-ат/л. Очень высокая концентрация фосфатов наблюдалась в придонном слое и на соседней ст. 1466, где содержание фосфора было 6,81 мкг-ат/л. Экстремально высокие концентрации фосфора наблюдались на глубинах, где concentra-

¹ Определения валового фосфора выполнялись на УФ-облучателе в отряде С.В. Люцарева.

ция кислорода не превышала 0,4 мл/л, а в случае ст.1465 вообще зафиксировано небольшое количество сероводорода (0,25-0,40 мл/л), т.е. наблюдалась картина, сходная с распределением фосфора в Балтийском море.

Несмотря на исключительно высокие концентрации фосфатов в зоне, обедненной кислородом, наибольший интерес вызывают как раз не они, а высокие концентрации фосфатов на поверхности. На ст. 1465 на поверхности и на глубине 5 м отмечены концентрации минерального фосфора 4,36 и 4,64 мкг-ат/л, причем здесь уже концентрация растворенного кислорода равнялась 3,52 и 3,44 мл/л соответственно, т.е. это нормальные кислородные условия, которые наблюдаются на промежуточных глубинах в открытом океане. (См. рис.1 и 2, а также таблицу в работе В.В. Сапожникова и В.Р. Винтовкина в настоящем сборнике.)

Постмой [4] на основе анализа О-Р-диаграмм было показано, что при нормально протекающем процессе биохимического разложения органического вещества, идущем с потреблением кислорода и высвобождением фосфатов, невозможно достигнуть концентрации фосфатов более 3,6-3,7 мкг-ат/л. Именно такие концентрации фосфатов и наблюдаются в глубинных водах субарктического района, где процесс минерализации органического вещества доходит практически до конца. Величины дефицита кислорода в этом районе превышают 6,0 мл/л, а абсолютная концентрация растворенного кислорода падает до 0,1 мл/л.

В поверхностном слое в зоне Перуанского апвеллинга концентрации фосфатов достигают более 4,0 мкг-ат/л. Здесь явно происходит какой-то процесс накопления фосфора в воде, да и не только в воде, но и в донных осадках. На шельфе Перу происходят процессы современного осадкообразования фосфоритов. Очень высока здесь концентрация растворенной кремнекислоты (15,0 - 20,0 мкг-ат/л), но такая концентрация силикатов может быть создана просто выносом глубинных вод в поверхностный слой, в то время как концентрация фосфатов 4,36 мкг-ат/л не наблюдается даже в самых богатых фосфором глубинных водах Тихого океана.

Для объяснения столь высоких концентраций фосфатов необходимо предположить какой-то механизм накопления фосфора именно в этом месте. Накопление должно происходить, несмотря на то что глубинные воды, богатые биогенными элементами, поднимаясь в этом месте к поверхности, затем уходят в океан и уносят фосфор и другие питательные соли из этого района. Но поскольку тут все-таки происходит накопление фосфора из протекающей воды, значит, действует какой-то механизм, который отфильтровывает фосфор. В качестве такого фильтра выступает поверхностный биоценоз. В поверхностном эвфотическом слое исключительно интенсивно развивается фитопланктон. Величины первичной продукции в этом районе огромны (более 1 г С/м³ в сутки). Вся эта масса зеленых водорослей непрерывно растет и отмирает, что приводит к появлению огромного количества детрита. Взвешенные частицы, состоящие на 95% из детрита, опускаются на дно. По мере опускания они минерализуются и регенерируют фосфор, который снова включается в продукционно-деструкционный круговорот вместе с фосфатами глубинных вод.

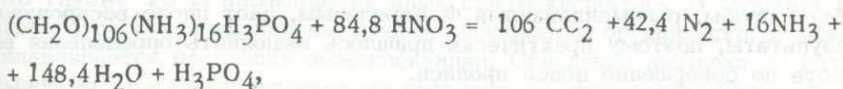
Механизм "биофильтра" работает как противоточный процесс. Глубинные воды, содержащие 2,5 мкг-ат/л фосфатов, поднимаются к поверхности, где вызывают вспышку первичной продукции фитопланктона. Фосфор в телах отмершего фитопланктона и представителей более высоких трофических уровней (в основном анчоусы), опускается в подповерхностный слой, а обедненные в отношении фосфора воды покидают зону апвеллинга. Следующая порция глубинных вод снова поднимается к поверхности, но к фосфатам, которые она выносит в поверхностный слой, уже прибавляется фосфор, который высвобождается при разложении и минерализации первой порции детрита. Постепенно уносимая концентрация фосфора очень мало отличается от поступающей снизу. Накопление фосфатов в данном месте происходит незаметно. Благодаря огромному потоку воды даже ничтожные прибавления концентрации фосфора приводят к довольно заметным увеличениям суммарной концентрации фосфатов, особенно в придонном слое, где скапливается взвесь и разложение органики идет уже в анаэробных условиях.

Когда концентрация фосфатов в морской воде достаточно велика, начинает действовать и второй механизм "противотока". Оседающая взвесь сорбирует фосфаты и переносит их в анаэробную зону, где происходит их десорбция, особенно усиливающаяся в восстановительных условиях сероводородного заражения за счет процессов ионного обмена. Один из таких механизмов ионного обмена в сероводородной зоне разобран С.Х. Фонзелиусом [2] на примере Балтийского моря, где в глубинных водах происходит замещение фосфат-иона на сульфид-ион.

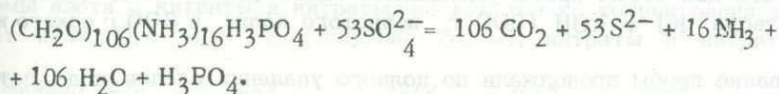
Зону Перуанского апвеллинга не следует рассматривать как какой-то неповторимый район, где идут аномальные специфические процессы. В системе океана этот район не является чем-то исключительным в своем роде. Точно такие же процессы накопления фосфора и других биогенных элементов, правда значительно менее интенсивные, происходят в приполярных районах и вдоль восточной периферии океана. Районы накопления фосфора всегда характеризуются повышенными величинами первичной продукции, т.е. там также действует "биофильтр", только процессы накопления биогенных элементов в макромасштабах всего океана происходят значительно медленнее. Скорость оседания тонкой взвеси практически равна скорости подъема глубинных вод, т.е. взвесь почти "стоит" на месте, являясь своеобразным фильтром.

В зоне Перуанского апвеллинга процессы накопления фосфора происходят очень быстро и приводят к резкому увеличению концентрации фосфатов, а поэтому и вызывают столь пристальное внимание.

В морях с ограниченным водообменом типа Черного и Балтийского и океанских котловинах типа впадины Кариакто также происходит накопление фосфора, но в этих водоемах преобразование фосфорорганических соединений происходит в анаэробных условиях. Накопление фосфатов сопровождается здесь увеличением концентрации аммиака, причем накопление аммиака происходит и в случае, когда источником кислорода являются нитраты



и в случае, когда источником кислорода являются сульфаты и происходит бактериальная сульфатредукция



Интересно отметить, что в Черном море накопление фосфатов у дна до концентраций 8,7 мкг-ат/л сопровождается увеличением концентрации аммиака до 150 мкг-ат/л. В Перуанском апвеллинге концентрация фосфатов увеличивается практически до той же величины, но накопление аммиака достигает только 10,1 мкг-ат/л. Таким образом, на Перуанском шельфе происходит исключительное накопление фосфора за счет работы поверхностного биоценоза, остро лимитированного по азоту. Именно поэтому аммонийный азот сразу же снова включается в продукционно-деструкционный круговорот эвфотического слоя, а из-за низких концентраций кислорода в подповерхностном слое здесь нет других форм азота, так как трансформация азота заканчивается на стадии аммонификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Люцарев С.В., Сапожников В.В., Селифонова Е.П. Использование УФ-облучения для определения валового фосфора в экспедиционных условиях. - Океанология, т. 13, вып. 5, 1973.
2. Fonselius S.H. Hydrography of the Baltic deep basin. III. - Fishery Board Sweeden, Ser. Hydrogr. Rep., N 23, 1969.
3. Koroleff F. Cooperative research report, Ser. A. - Intern. Council for the Exploration of the Sea, v. 29, 1972.
4. Postma H. The exchange of oxygen and carbon dioxide between the ocean and the atmosphere. - Netherl. J. Res., N 2, 1964.

ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА В ЗОНЕ ПЕРУАНСКОГО АПВЕЛЛИНГА

В 17-м специализированном биологическом рейсе НИС "Академик Курчатов" были проведены детальные исследования прибрежного Перуанского апвеллинга. Впервые прямо на борту судна были выполнены определения валового азота и аммонийных солей, что позволило замкнуть баланс азота исследуемой экосистемы.

Методика определений

Определение валового азота выполнялось по прописи Ф. Королева [5], но метод щелочного сжигания азотсодержащего органического вещества с персульфатом калия оказался мало пригоден для вод океанской солености. Большие количества активного хлора, образующиеся в процессе сжигания, мешают дальнейшему восстановлению нитратов до нитритов на омедненном кадмии. Малый объем пробы, рекомендованный Ф. Королевым, дает плохо воспроизводимые результаты, поэтому практически пришлось выполнять определения валового азота по совершенно новой прописи.

1. Кислое сжигание 100 мл пробы морской воды с 0,3 г персульфата калия производили на песчаной бане в течение 2 час.

2. После того как объем пробы уменьшался вдвое (до 50 мл), добавляли две капли раствора $KJ + KOH$ (300 г иодистого калия и 300 г едкого калия в 1 л)¹.

3. Выпаривание пробы продолжали до полного удаления следов иода, затем снимали с песчаной бани, охлаждали до комнатной температуры и доводили дистиллированной водой до 100 мл.

4. Добавляли 1 каплю щелочного раствора бромтимолового синего и нейтрализовали пробу 40%-ным раствором $NaOH$ до слабой голубой окраски. Если раствор не прозрачен и в пробе оставались следы иода, то его можно восстановить аскорбиновой кислотой (не более 1 капли 0,01 М раствора аскорбиновой кислоты).

Предложенным методом получены хорошо воспроизводимые результаты (параллельные пробы расходятся не более чем на 10% от определяемой величины). Полнота сжигания проверена на стандартных растворах динатриевой соли ЭДТА, глицина и α -аланина. Несмотря на то что в данном случае азот количественно высвобождался из органического вещества и окислялся до нитратов, у нас все-таки нет уверенности, что все природные соединения азота полностью окисляются в этом случае. Азот морского гумуса глубинных вод океана не окисляется этим методом, и там, где обычно наблюдали 4-5 мкг-ат/л органического азота, мы фиксировали нули.

Определение аммонийного азота выполнялось по методу Сэджи-Солорзано в модификации, предложенной автором несколько ранее [1]. Пробы на аммиак прямо из батометров отбирали в цилиндры Несслера и тут же, на палубе, добавляли 1 мл раствора фенола с добавкой нитропруссид натрия и 1 мл рас-

¹ Используется щелочной раствор $KJ + KOH$ для определения кислорода.

твора гипохлорита натрия. Концентрация цитрата натрия в растворе гипохлорита была уменьшена до 50 г на 250 мл раствора. Эксперименты, проведенные в рейсе, показали, что этого количества цитрата натрия вполне достаточно, чтобы предотвратить выпадение в осадок гидроокисей кальция и магния в щелочной среде ($\text{pH} \sim 10$). Калибровочную кривую строили на морской воде с возможно более низкими концентрациями аммиака. Количество аммиака в холостой пробе устанавливали методом добавок и вычитали из полученных значений.

Определение нитратов выполнялось по методу [6] в модификации, принятой в Институте океанологии АН СССР [2]. Нитриты определяли по методу Бендшайдера и Робинсона [4].

Обсуждение результатов

В табл. 1 и на рис. 1 представлено распределение минеральных форм азота (нитриты, нитраты и аммонийный азот) и органического азота на 6 станциях, выполненных в зоне прибрежного Перуанского апвеллинга. Гидрологические станции образуют широтный разрез от берега Перу в океан. Первые 3 станции (1465 - 1467) выполнены на мелководье, в пределах материкового шельфа, а последние (1468 - 1470) - в пределах абиссальных глубин.

Отметим сначала наиболее общие закономерности распределения различных форм азота. Самые высокие концентрации органического азота наблюдаются на первой станции (ст. 1465) разреза и достигают 20,2 мкг-ат/л. На этой же станции отмечены и самые высокие концентрации аммиака, которые когда-либо наблюдались в аэробной части океанских вод. Распределение кислорода на описываемом разрезе представлено на рис. 2. Легко видеть, что на ст. 1465 и 1466 глубже 15 м наблюдаются лишь следы кислорода. В условиях практического отсутствия кислорода процесс разложения органического вещества останавливается на стадии аммонификации. Окисление аммиака до нитритов и дальнейшее окисление нитритов до нитратов не происходит. Окисленных форм азота на ст. 1465 мы не наблюдаем.

На станции 1466 на промежуточных глубинах наблюдаются окисленные формы азота - нитриты и нитраты, но как только концентрация кислорода падает ниже 0,4 мл/г (на глубине 50 м), нитраты и нитриты сейчас же

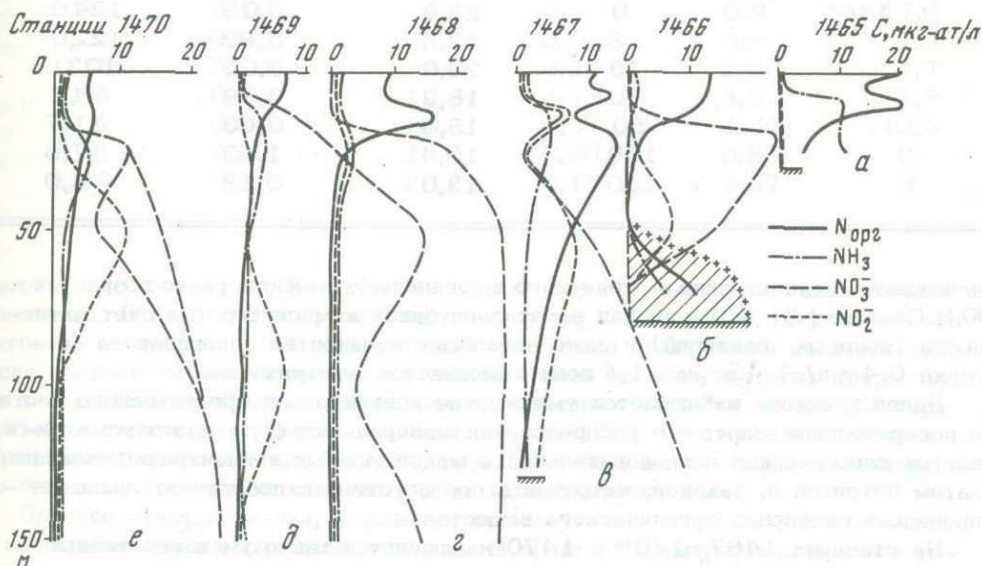


Рис. 1. Вертикальное распределение минеральных и органических форм азота на Перуанском шельфе

Таблица 1

Распределение основных гидрохимических характеристик в зоне Перуанского

Номер станции	Глубина, м	t, °C	O ₂	
			мл/л	%
1465	0	16,94	3,52	63,6
	5	16,77	3,44	62,2
	10	15,38	0,58	10,2
	15	14,64	0,04	0,7
	25	14,64	0,04	0,7
1466	0	17,62	5,14	94,5
	5	16,10	4,77	87,0
	10	15,7	4,27	76,1
	20	15,5	0,07	1,2
	50	14,2	0,04	0,7
	70	13,8	0	0
1467	0	22,1	8,75	167
	5	22,1	8,56	162
	8	21,3	5,42	98,7
	14	17,1	0,40	7,2
	25	14,8	0,63	11,1
	55	13,6	0,37	6,3
	125	12,8	0,20	3,4
1468	0	22,15	6,17	126
	5	22,15	6,03	123
	10	21,00	5,98	117
	15	16,9	6,39	116
	25	14,7	3,01	52,2
	50	13,5	0,25	4,9
	150	12,5	0,47	7,8
1469	0	22,6	6,05	124
	8	22,4	5,92	122
	13	20,0	5,05	102
	30	18,2	3,78	74
	50	15,4	0,63	11,7
	100	13,4	1,05	17,6
	150	13,0	0,18	3,0

исчезают, а концентрации аммонийного и органического азота резко возрастают. Ю.И. Сорокин [3] зафиксировал на этих глубинах хемосинтез (за счет активности тионовых бактерий) и даже небольшие количества сероводорода (порядка 0,4 мл/л). На рис. 1, б зона хемосинтеза заштрихована.

Далее в океане наблюдается уменьшение концентрации органического азота в поверхностном слое, а в распределении минеральных форм азота усматривается классическая последовательность максимальных концентраций аммиака, затем нитритов и, наконец, нитратов в соответствии с последовательностью процессов окисления органического вещества.

На станциях 1467, 1469 и 1470 наблюдается минимум в вертикальном распределении нитратов, который обычно совпадает с максимумом нитритов. Огромные количества органического вещества, опускающиеся из фотического слоя, попадают в область с низкими концентрациями кислорода и восстанавливают

апвеллинга

$P_{\text{мин}}$	$P_{\text{орг}}$	NO_3^-	NO_2^-	NH_3	$\text{N}_{\text{орг}}$
мкг-ат/л					
4,36	0,93	0	0,24	0,93	19,4
4,64	0,80	0	0,24	0,62	13,6
4,85	0,92	0	0,96	10,1	20,0
7,50	0	0	0,26	9,1	8,5
8,57	0	0	0,24	10,1	4,0
2,84	0,32	0	0	0,81	13,6
2,62	0,54	0	0	1,09	13,3
2,84	0,84	0	0	0,53	12,5
3,00	0	24,5	0,5	0,7	2,9
3,11	0	14,7	7,8	0,7	0,7
6,11	0	0	0	6,4	10,4
0,63	0	0	0	0,7	12,0
0,68	0	0	0	0,63	11,2
0,98	0,09	0	0	0,92	15,0
3,09	0,04	6,7	6,85	4,07	9,0
2,32	0,43	0,2	0,95	4,07	15,4
2,62	0,03	11,1	8,20	0,92	7,0
2,29	0,05	26,4	2,52	0,97	0
0,23	0,18	0	0	1,17	9,6
0,23	0,21	0	0	1,02	8,3
0,28	0,18	0	0	1,04	9,3
0,41	0,25	0	0	1,14	16,3
1,72	0,18	17,8	2,25	3,15	2,2
2,45	0,23	27,2	0,96	1,23	0
2,56	0,13	27,2	0,65	1,41	0
0,22	0,15	0,5	0	0,9	17,0
0,26	0,32	0,3	0	0,8	7,2
0,85	0,30	6,9	0,22	2,66	4,7
1,55	0,25	16,3	1,79	3,53	1,8
2,37	0,26	29,4	0,97	1,40	13,3
2,21	0,57	18,5	6,86	0,83	0
2,29	0,20	29,2	0,17	0,67	0

нитраты до нитритов. Нитраты в данном случае выступают как доноры кислорода. В некоторых случаях, как, например, на ст. 1470, восстановление нитратов до нитритов (на горизонте 50 м) прошло практически количественно. Если произвести реконструкцию нитратной кривой за счет нитритов (пересчитав их в нитраты и прибавив к наблюдаемым значениям нитратов на данном горизонте), то минимум нитратов исчезает. На ст. 1469 восстановление нитратов до нитритов прошло только на 60%, остальные 40% нитритов восстановились, по-видимому, до гидроксилamina или до молекулярного азота.

Процесс денитрификации, идущий на промежуточных глубинах, может иметь в масштабах океана огромное значение. В процессе денитрификации экосистема океана теряет связанный азот безвозвратно. В какой-то мере компенсирует потерю связанного азота в общем балансе океана только процесс азотфиксации синезелеными водорослями.

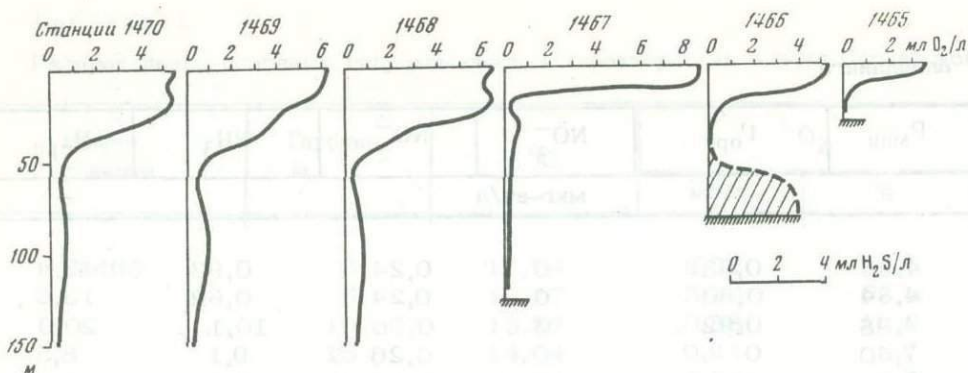


Рис. 2. Вертикальное распределение кислорода на Перуанском шельфе

Соотношение отдельных форм азота, выраженное в процентах от валового содержания азота, представлено в табл. 2. Рассмотрение этих соотношений позволяет наглядно представить, как идет трансформация соединений азота по вертикали на каждой станции в соответствии с конкретными физико-химическими условиями. Из данных табл. 2 видно, что в фотическом слое основная масса азота (более 80%) находится в составе органических соединений. Вторым по значению и по количественному содержанию является аммиак. В зоне фотосинтеза количество аммонийных солей достигает 10–20% от валового азота, причем не следует забывать, что в зоне Перуанского апвеллинга мы имеем дело с экстремально высокими концентрациями аммонийного азота, которые могут даже в поверхностном слое достигать 1,50 мкг-ат/л.

На глубинах более 25 м, под слоем скачка плотности, картина резко меняется. Здесь преобладающей формой азота являются нитраты, которые составляют около 95% от валового азота. Необходимо отметить, что в сложных условиях Перуанского апвеллинга на промежуточных глубинах часто наблюдаются очень высокие концентрации нитритов. В некоторых случаях концентрация нитритов сравнима с концентрацией нитратов. Так, например, на ст. 1470 концентрация нитритов на горизонте 50 м (10,8 мкг-ат/л) почти вдвое превышает концентрацию нитратов (5,8 мкг-ат/л) на этих же глубинах. В данном случае нитриты составляли 55,4% от валового содержания всех форм азота. Другими словами, часто наблюдаются отдельные слои промежуточных вод, где процессы образования нитритов преобладают среди прочих процессов преобразования соединений азота.

Происхождение экстремально высоких концентраций нитритов на промежуточных глубинах трудно объяснить однозначно. Очевидно, тут идут два процесса — окисление аммонийных солей до нитритов и восстановление нитратов до нитритов. В зависимости от концентрации кислорода преобладает тот или другой процесс.

Выводы

1. По мере удаления от прибрежного апвеллинга происходит уменьшение концентрации органического азота в фотическом слое от 20,0 мкг-ат/л до океанских значений 4,0–7,0 мкг-ат/л.
2. По мере ослабления влияния подъема глубинных вод глубина фотического слоя увеличивается, а влияние минеральных форм азота (аммонийных солей, нитритов и нитратов) возрастает. Возрастает и их процентное содержание по отношению к валовому азоту.
3. Вертикальное распределение аммиака на мелководных станциях имеет придонный максимум (до 10,1 мкг-ат/л). Концентрация аммонийных солей резко возрастает, как только концентрация кислорода падает ниже 0,4 мл/л. При низких концентрациях кислорода окисленные формы азота не образуются

Таблица 2

Соотношение различных форм азота

Номер станции	Глубина, м	N _{вал}	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₃	N _{орг}	мкг-ат/л			N _{орг}
							NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₃	
1468	0	10,8	0	0	1,17	9,6	0	0	10,8	88,9
	5	9,3	0	0	1,02	8,3	0	0	11,0	89,0
	10	10,3	0	0	1,04	9,3	0	0	10,0	90,0
	15	17,5	0	0	1,14	16,3	0	0	6,5	93,5
	25	23,4	17,8	2,25	3,25	2,2	76,1	9,2	13,5	9,4
	50	28,7	27,2	0,96	1,23	0	92,5	3,3	4,2	0
	150	28,7	27,2	0,65	1,41	0	93,8	2,3	4,9	0
1469	0	8,4	0,5	0	0,9	7,0	6,0	0	10,7	83,3
	8	8,4	0,3	0	0,81	7,2	3,8	0	9,6	85,7
	13	14,5	6,9	0,22	2,66	4,7	47,6	1,2	18,3	32,4
	30	21,4	16,3	1,79	3,53	1,8	76,2	8,4	16,5	0,8
	50	32,5	29,4	0,97	1,40	1,3	90,2	3,0	4,3	3,0
	100	26,0	18,5	6,86	0,83	0	71,4	26,4	3,2	0
	150	30,3	29,2	0,17	0,67	0	96,4	0,8	2,8	0
1470	0	6,5	0,5	0	1,15	4,85	7,7	0	17,7	74,6
	10	6,3	0,7	0	0,77	4,8	11,1	0	12,2	76,2
	17	7,2	0,5	0	0,77	5,9	6,9	0	10,7	81,9
	25	20,7	1,4	0,91	4,40	4,0	6,8	4,4	21,2	19,3
	50	19,5	5,8	10,8	0,69	2,2	29,7	55,4	3,5	11,5
	100	29,7	27,7	1,2	0,73	0	94,0	4,0	2,1	0
	150	27,8	26,5	0,5	0,83	0	95,4	1,8	2,8	0

(полностью отсутствуют нитриты и нитраты). Процесс трансформации соединений азота в таком случае останавливается на стадии аммонификации.

4. На больших глубинах (вне пределов континентального шельфа) вертикальное распределение аммонийных солей имеет классический характер с одним максимумом, который расположен чуть глубже максимума фотосинтеза и обычно находится в зоне максимальных вертикальных градиентов температуры и плотности.

5. Экосистема поверхностного слоя в прибрежном Перуанском апвеллинге остро дефицитна по азоту. Единственной минеральной формой этого питательного элемента является аммиак. Первичная продукция лимитируется количеством доступных форм азота, в данном случае количеством аммонийных солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сапожников В.В., Медведева Т.Н., Сычкова Г.И. Определение аммиака в морской воде. - Тезисы докл. на VI конф. по химии моря. М., изд. Океанограф. комис. АН СССР, 1973.
2. Сапожников В.В., Гусарова А.Н., Лукашев Ю.Ф. Определение нитратов в морской воде. - Сб. "Химия морей и океанов". М., "Наука", 1973.
3. Сорокин Ю.И. Научный отчет 17-го рейса НИС "Академик Курчатов", т.2, 1974 (фонды ИОАН СССР).
4. Bendschneider K., Robinson R.J. A new spectrophotometric method for the determination of nitrite. - J. Mar. Res., v. 11, N 1, 1952.
5. Koroleff F. Direct determination of ammonium in natural waters as indophenol blue. - ICES, Hydrography Committee, 1969.
6. Wood E.D., Armstrong F.A.J., Richards F.A. Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite. - J. Mar. Biol. Assoc., v. 47, 1967.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИЛОВЫХ ВОД ЧЕРНОГО МОРЯ

Черное море представляет большой интерес для исследователей в связи со своеобразием его истории и гидрохимического режима [1, 2, 10-12]. Не менее интересны и донные отложения Черного моря, которые имеют ряд специфических отличий, таких, как резкая стратификация осадков по литологическому составу, аномально высокие концентрации органического вещества в сапропелевых слоях древнечерноморских отложений, широкое развитие сульфидного аутигенного минералобразования и низкая минерализация иловых вод в толще новоэвксинских отложений.

Указанные особенности в той или иной степени находят свое отражение в закономерном изменении химического состава иловых вод. Этот процесс направленного изменения химического состава вод, с переводом в ряде случаев в новый химический тип, должен быть отнесен к процессам метаморфизации природных вод [3]. В соответствии с принятой нами классификацией все природные воды подразделяются на три главных химических типа: 1) карбонатный, 2) сульфатный с натриевым и магниевым подтипами и 3) хлоридный. Морская и значительная часть иловых вод по этой классификации относятся к магниевому подтипу сульфатного типа вод. Все три типа генетически связаны между собой. Переход карбонатного типа в сульфатный и сульфатного в хлоридный отвечает прямому направлению метаморфизации. Обратный переход называется обратной метаморфизацией.

На кафедре геохимии МГУ в течение десяти лет ведется систематическое изучение химического состава иловых вод Черного моря. Исследовано более 500 проб иловой воды, отобранных примерно на 120 станциях.

При отборе колонок донных отложений станции располагались по системе региональных профилей, пересекающих шельф, континентальный склон и глубоководную впадину. Наиболее детально изучены следующие районы: северо-западный, северо-восточный (южнее Крымского и Керченского полуостровов), восточный, или рионский (западнее устья реки Риони), и юго-западный, прилегающий к проливу Босфор (рис. 1).

Работы проводились на НИС "Московский университет". Колонки донных отложений отбирали с помощью грунтовых прямооточных и поршневых трубок. Длина колонок до 7-9 м, в среднем 3-4 м. Иловую воду отжимали из осадков на борту судна с помощью портативных прессов в стальных или титановых прессформах. В экспедиции проводили и частичный анализ иловых вод: определение биогенных компонентов ($N_{NH_4^+}$, P, Si), щелочного резерва (Alk), Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} . При этом использовались объемные и колориметрические методы. Последующий анализ (определение SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Br^- , J, B и т.д.) выполнялся в стационарной лаборатории. Результаты анализов обрабатывали на ЭВМ по специальной программе.

Изучение иловых вод сочеталось с литолого-геохимическим изучением осадков, органического вещества, газов, бактериальной микрофлоры и т.д. Эти материалы были использованы при обработке данных по составу иловых вод.

Исследованные осадки включают три стратиграфических горизонта сверху вниз: современные, древнечерноморские и новоэвксинские слои и охватывают

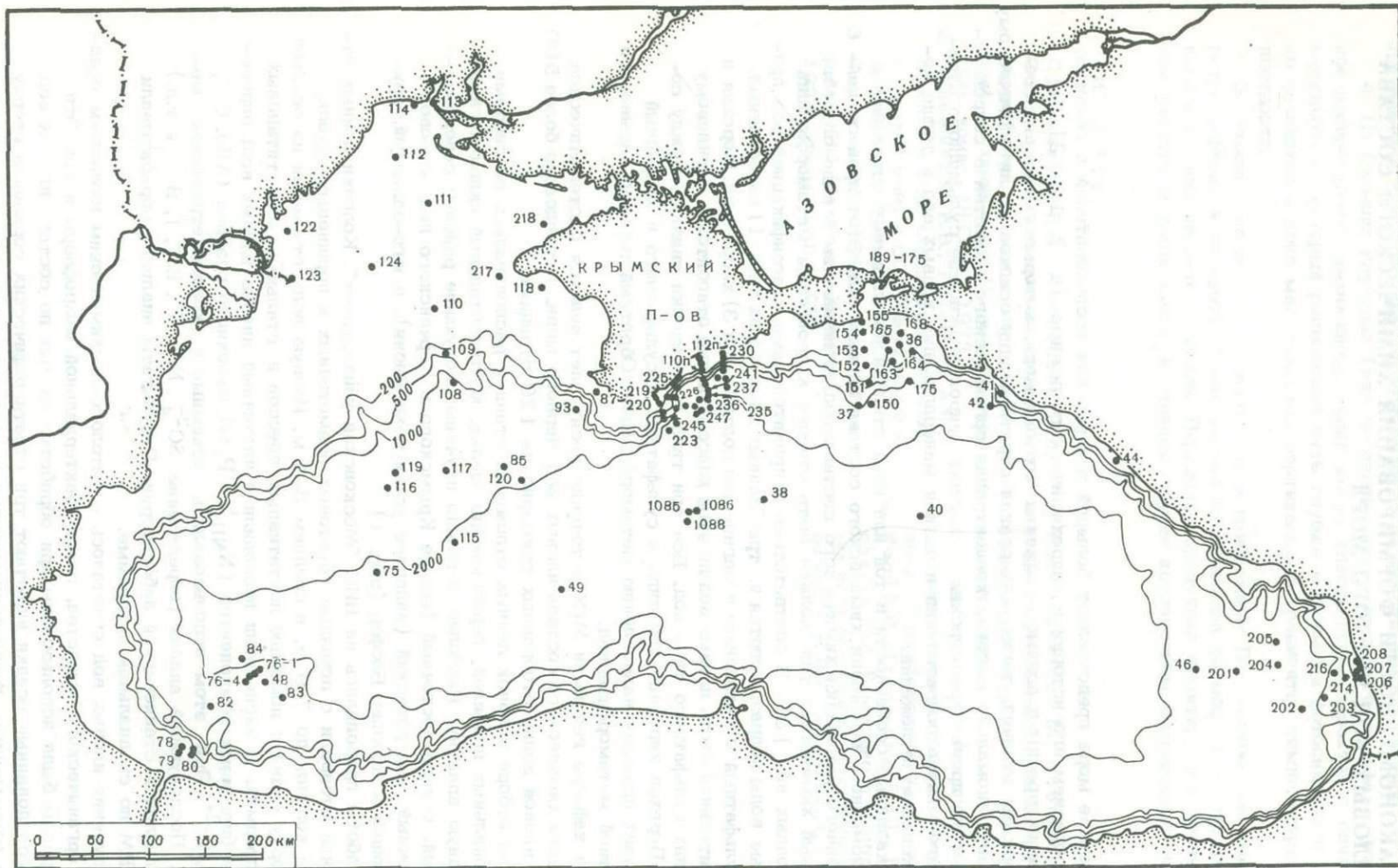


Рис. 1. Схема расположения станций

промежуток времени приблизительно в 15–20 тыс. лет [15]. На шельфе осадки представлены глинистыми и алевроитовыми илами, зачастую со значительным количеством ракушечника.

Современные отложения глубоководной зоны и континентального склона сложены в основном известковыми кокколитовыми и глинистыми илами, древне-черноморские отложения – сапропелево-глинистыми или глинисто-сапропелевыми илами с меньшим или большим содержанием биогенного сапропелевого материала. Для современных и древнечерноморских осадков характерной особенностью является микрослоистость, отражающая сезонные изменения в поступлении карбонатного, глинистого и сапропелевого материала. Иногда на 1 мм длины колонки приходится несколько десятков микрослоев разного состава [1]. Сгущение сапропелевых микрослоев зачастую образует сплошные пласты мощностью до 30–50 см и более. Содержание $C_{орг}$ в них не менее 7–10% и достигает, по нашим данным, 22,5% [9].

Новоэвксинские отложения, представленные обычно глинистыми слабоизвестковыми илами, отличаются от лежащих выше слоев своим сравнительно постоянным литологическим составом, отсутствием микрослоистости, низким содержанием органического вещества ($C_{орг}$ обычно менее 1%) и широким развитием сульфидов железа – гидротроилита, мельниковита, пирита [6]. Гидротроилит часто окрашивает осадок в черный цвет и иногда образует сплошные слои, обогащенные сгустками сульфидов или конкреционными корочками.

На континентальном склоне южнее Крыма в районе с высокой сейсмичностью и разрывными тектоническими нарушениями земной коры нами были обнаружены вертикальные трещины в осадках, заполненные крупными конкреционными корочками пирита размером до 4–5 см. Эти отложения, обогащенные аутигенным пиритом и другими сульфидами железа, представляют собой своеобразные рудоносные осадки, сформировавшиеся под влиянием поровых растворов, поставляющих при своей миграции по трещинам все новые порции растворенного железа в зону редукции. Естественно, что изменения касаются не только осадков, но и самих поровых растворов.

Иловые воды новоэвксинских отложений, сформировавшихся в солоноватоводном бассейне, изолированном от Средиземного моря, имеют пониженную соленость по сравнению с иловыми водами древнечерноморских и современных отложений. На эту особенность впервые обратил внимание С.В. Бруевич [2], который обнаружил в колонках осадков падение хлорности с глубиной.

Впоследствии при изучении распределения хлора и суммарной минерализации иловых вод в вертикальном разрезе донных отложений нам удалось заметить еще одну важную закономерность. Оказалось, что падение солености и хлорности иловых вод во многих достаточно длинных колонках происходит лишь до определенного предела, ниже которого понижения минерализации почти не происходит (см. таблицу)¹. Это позволило выделить в толще новоэвксинских отложений две зоны, отличающиеся различной степенью осолонения, возникшего за счет водообмена с придонным слоем и гравитационного либо диффузионного проникновения более соленых вод вниз [4, 5]. Таким образом, процесс интенсивного осолонения захороненных новоэвксинских вод довольно быстро затухает в толще глинистых отложений, достигая определенного минимума, ниже которого сохраняется своеобразная зона "стабильной" солености и хлорности.

Ф.Т. Манхейм и К.М. Чэн [14] в одной из последних своих работ также указывают на подобные случаи распределения хлора в донных отложениях Черного моря. Такой характер распределения они связывают с всплыванием порового раствора и разгрузкой пресных континентальных вод.

¹ В одном случае (на ст. 116) было обнаружено повышение солености в нижней части колонки и резкое повышение щелочного резерва. Возможно, что здесь проявилось влияние расположенных ниже карангатских отложений или случайное проникновение морской воды при подъеме трубы на борт судна.

Химический состав иловых вод Черного моря

№ п/п	Горизонт, см	Возраст	Alk	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Sal	Ca ²⁺ /Cl ⁻	(K ⁺ /Cl ⁻) · 10 ³	Sal/Cl ⁻
Станция 116, глубина 1950 м, концентрация ионов в г/л														
1	Придонная вода	-	0,25	1,67	12,38	0,045	0,25	0,85	6,85	0,32	22,62	0,025	25,6	1,827
2	12-30	д.ч.	0,24	1,58	12,18	0,040	0,31	0,86	6,60	0,30	22,10	0,025	24,3	1,814
3	80-36	н.э.	0,30	1,53	12,58	0,042	0,28	0,80	6,99	0,31	22,83	0,022	24,8	1,815
4	36-48	"	0,32	1,34	12,48	0,042	0,28	0,80	6,86	0,30	22,42	0,022	23,7	1,796
5	48-75	"	0,27	0,85	11,78	0,040	0,33	0,68	6,34	0,27	20,56	0,028	22,6	1,744
6	75-114	"	0,36	0,78	11,68	0,040	0,32	0,65	6,35	0,26	20,44	0,027	22,4	1,750
7	114-135	"	0,32	0,73	11,18	0,037	0,42	0,59	6,00	0,23	19,51	0,037	20,7	1,745
8	160-198	"	0,38	0,40	10,28	0,036	0,43	0,60	5,26	0,19	17,59	0,042	18,8	1,710
9	263-330	"	0,40	0,09	9,82	0,027	0,55	0,43	5,04	0,14	16,49	0,056	14,1	1,680
10	330-400	"	0,30	0,14	8,72	0,026	0,64	0,40	4,30	0,09	14,62	0,073	10,1	1,675
11	400-500	"	0,29	0,08	8,91	0,028	0,71	0,38	4,36	0,07	14,82	0,079	8,1	1,664
12	500-600	"	0,32	0,04	8,29	0,029	0,64	0,37	4,04	0,07	13,79	0,078	8,2	1,664
13	600-640	"	0,26	0,06	8,41	0,031	0,67	0,36	4,11	0,06	13,95	0,080	7,1	1,659
14	640-706	"	0,28	0,10	8,58	0,028	0,69	0,37	4,19	0,07	14,32	0,080	7,9	1,667
15	706-778	"	0,28	0,12	8,59	0,030	0,67	0,38	4,21	0,07	14,34	0,078	8,4	1,670
16	778-800	"	0,46	0,08	10,18	0,036	0,45	0,52	5,22	0,15	17,11	0,044	15,1	1,680

Продолжение таблицы

№ п/п	Тип воды	Alk	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	$\frac{\sum Na^+}{\sum Cl^-}$	$\frac{\sum Ca^{2+}}{\sum Mg^{2+}}$	$\frac{\sum Ca^{2+}}{\sum Mg^{2+}}$	$\frac{\sum Alk}{\sum SO_4^{2-}}$
Станция 116, глубина 1950 м, концентрация ионов в мг-экв/л													
1	SO ₄ -Mg	4,2	34,7	349,1	0,56	12,7	69,9	297,8	8,1	0,85	0,04	0,18	0,12
2		3,9	32,9	343,5	0,51	15,3	70,7	287,1	7,6	0,83	0,05	0,22	0,12
3		4,8	31,8	354,8	0,53	14,1	65,8	304,1	8,0	0,86	0,05	0,22	0,15
4		5,3	27,9	352,0	0,53	13,7	65,8	298,6	7,6	0,85	0,05	0,20	0,19
5		4,5	17,7	332,3	0,50	16,5	55,9	275,6	6,8	0,83	0,10	0,30	0,25
6		6,0	16,2	329,4	0,50	15,7	53,5	276,2	6,7	0,84	0,05	0,30	0,37
7	Cl-Ca	5,3	15,2	315,4	0,46	20,8	48,5	261,0	5,9	0,83	0,10	0,43	0,35
8		6,2	8,3	290,0	0,45	21,6	49,3	229,0	4,9	0,79	0,10	0,44	0,74
9		6,6	1,9	276,9	0,34	27,5	35,4	219,2	3,5	0,79	0,12	0,78	3,50
10		4,9	2,9	246,1	0,33	31,8	32,9	187,3	2,2	0,76	0,17	0,97	1,68
11		4,8	1,7	251,2	0,34	35,3	31,2	189,6	1,8	0,75	0,19	1,13	2,88
12		5,2	0,8	233,7	0,36	32,2	30,4	175,7	1,7	0,75	0,18	1,06	6,22
13		4,3	1,3	237,1	0,39	33,5	29,2	178,7	1,5	0,75	0,19	1,15	3,43
14		4,6	2,1	242,2	0,35	34,5	30,4	182,5	1,7	0,75	0,19	1,14	2,20
15		4,5	2,5	242,2	0,38	33,5	31,0	183,1	1,8	0,76	0,18	1,08	1,81
16		7,5	1,7	287,2	0,45	22,6	42,8	227,5	3,9	0,79	0,10	0,53	4,52

Продолжение таблицы

№ п/п	Горизонт, см	Возраст	Alk	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Sal	Ca ²⁺ /Cl ⁻	(K ⁺ /Cl ⁻) · 10 ³	Sal/Cl ⁻
Станция 120, глубина 1900 м, концентрация ионов в г/л														
1	0-5	с.о.	0,20	1,42	12,20	-	0,32	0,90	6,42	0,30	21,76	0,026	24,7	1,784
2	5-10	"	0,35	1,74	12,13	-	0,32	0,85	6,56	0,33	22,36	0,033	27,4	1,844
3	10-49	д.ч.	0,36	0,14	11,75	0,041	0,29	0,78	5,86	0,30	19,52	0,024	25,6	1,661
4	49-100	н.э.	0,40	0,99	11,47	0,041	0,31	0,69	6,23	0,30	20,43	0,027	26,7	1,781
5	100-153	"	0,37	0,27	10,58	0,039	0,40	0,54	5,22	0,23	17,97	0,038	21,8	1,697
6	153-190	"	0,09	0,04	9,96	-	0,25	0,44	5,24	0,25	16,29	0,025	25,5	1,634
7	256-300	"	0,10	1,30	8,72	-	0,56	0,48	4,60	0,26	16,02	0,065	29,6	1,836
8	350-400	"	0,11	0,12	6,41	0,027	0,46	0,31	3,07	0,12	10,64	0,072	19,5	1,661
9	400-450	"	0,12	0,04	6,48	0,026	0,41	0,29	3,18	0,11	10,66	0,064	16,9	1,646
10	450-500	"	0,11	-	6,60	-	0,39	0,28	3,28	0,10	10,76	0,059	16,0	1,632
11	500-550	"	0,13	-	6,49	-	0,41	0,29	3,17	0,10	10,60	0,064	16,3	1,634
12	550-600	"	0,16	-	6,44	0,026	0,39	0,28	3,20	0,10	10,61	0,061	16,4	1,646
13	600-650	"	0,09	-	6,21	-	0,41	0,27	3,02	0,10	10,10	0,065	17,0	1,627
14	650-700	"	0,10	-	6,51	0,027	0,42	0,23	3,28	0,10	10,68	0,064	15,6	1,639
15	700-727	"	0,09	-	6,31	-	0,41	0,29	3,04	0,10	10,25	0,066	16,1	1,624
16	727-777	"	0,04	0,23	6,51	0,027	0,46	0,27	3,22	0,15	10,91	0,070	23,4	1,676

Продолжение таблицы

№ п/п	Тип воды	Alk	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	$\frac{\sum Na^+}{\sum Cl^-}$	$\frac{\sum Ca^{2+}}{\sum Na^+}$	$\frac{\sum Ca^{2+}}{\sum Mg^{2+}}$	$\frac{\sum Alk}{\sum SO_4^{2-}}$
Станция 120, глубина 1900 м, концентрация ионов в мг-экв/л													
1	SO ₄ -Mg	3,3	29,6	344,0	-	15,9	74,0	279,3	7,7	0,82	0,06	0,21	0,11
2		5,8	36,1	342,0	-	19,9	70,0	285,5	8,5	0,83	0,07	0,28	0,16
3	Cl-Ca	5,9	3,0	331,5	0,51	14,3	64,1	254,8	7,7	0,77	0,06	0,22	0,96
4	SO ₄ -Mg	6,5	20,6	323,5	0,52	15,5	56,7	271,2	7,7	0,84	0,06	0,27	0,32
5	Cl-Ca	6,2	5,6	298,5	0,49	20,0	44,6	240,3	5,9	0,80	0,08	0,45	1,11
6		1,5	0,9	281,0	-	12,7	36,0	228,2	6,5	0,81	0,06	0,35	1,76
7	SO-Mg	1,6	27,0	246,0	-	28,2	39,8	200,0	6,6	0,81	0,14	0,71	0,06
8	Cl-Ca	1,8	2,6	180,7	0,34	23,1	25,5	133,6	3,2	0,74	0,17	0,91	0,71
9		2,0	0,9	182,7	0,33	20,7	23,9	138,5	2,8	0,76	0,15	0,87	2,34
10		1,8	0	186,0	-	19,5	22,9	142,7	2,7	0,77	0,14	0,85	-
11		2,2	0	183,0	-	20,7	23,7	138,1	2,7	0,75	0,15	0,87	-
12		2,7	0	181,7	0,32	19,5	23,3	139,2	2,7	0,77	0,14	0,84	-
13		1,5	0	175,0	-	20,3	22,1	131,4	2,7	0,75	0,15	0,92	-
14		1,7	0	183,7	0,34	20,9	19,3	142,9	2,6	0,78	0,14	1,08	-
15		1,5	0	178,0	-	20,7	23,9	132,3	2,6	0,74	0,16	0,87	-
16		0,7	4,7	183,7	0,34	22,9	22,5	140,1	3,9	0,76	0,16	1,02	0,15

Продолжение таблицы

№ п/п	Горизонт, см	Возраст	Alk	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Sal	Ca ²⁺ /Cl ⁻	(K ⁺ /Cl ⁻) · 10 ³	Sal/Cl ⁻
Станция 118, глубина 63 м, концентрация ионов в г/л														
1	0-25	с.о.	0,35	1,10	10,45	0,033	0,25	0,68	5,69	0,30	18,84	0,024	28,7	1,804
2	80-120	д.ч.	0,53	0,54	10,06	0,032	0,27	0,56	5,47	0,25	17,71	0,027	24,4	1,761
3	146-170	"	0,52	0,62	9,86	-	0,17	0,58	5,46	0,23	17,43	0,017	23,5	1,769
4	175-239	н.э.	0,56	0,25	9,84	0,033	0,29	0,54	5,25	0,21	16,96	0,030	20,9	1,723
5	248-300	"	0,58	0,08	9,06	0,033	0,45	0,44	4,70	0,13	15,49	0,050	14,3	1,709
6	300-383	"	0,56	0,02	8,90	-	0,44	0,45	4,56	0,13	15,06	0,049	14,1	1,692
7	383-405	"	0,58	0,06	8,64	0,032	0,45	0,45	4,40	0,12	14,75	0,053	14,1	1,707

№ п/п	Тип воды	Alk	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	$\frac{\sum Na^+}{\sum Cl^-}$	$\frac{\sum Ca^{2+}}{\sum Na^-}$	$\frac{\sum Ca^{2+}}{\sum Mg^{2+}}$	$\frac{\sum Alk}{\sum SO_4^{2-}}$
Станция 118, глубина 63 м, концентрация ионов в мг-экв/л													
1	SO ₄ -Mg	5,7	22,8	294,6	0,42	12,5	55,9	247,6	7,7	0,84	0,05	0,22	0,25
2		8,7	11,2	283,6	0,40	13,5	46,2	238,0	6,3	0,84	0,06	0,29	0,78
3		8,5	12,9	278,0	-	8,3	47,6	237,5	5,9	0,85	0,03	0,17	0,66
4	Cl-Ca	9,1	5,2	277,6	0,41	14,7	44,2	228,2	5,4	0,82	0,06	0,33	1,76
5		9,6	1,7	255,6	0,41	22,7	36,2	204,7	3,3	0,80	0,11	0,62	5,63
6		9,2	0,4	251,0	-	21,9	37,0	198,5	3,2	0,79	0,11	0,59	21,35
7		9,5	1,3	243,6	0,40	22,7	37,4	191,6	3,1	0,79	0,12	0,60	7,31

Окончание таблицы

№ п/п	Горизонт, см	Возраст	Alk	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Sal	Ca ²⁺ /Cl ⁻	(K ⁺ /Cl ⁻)·10 ³	Sal/Cl ⁻
Станция 48, глубина 2030 м, концентрация ионов в г/л														
1	0-10	с.о.	0,62	0,78	12,40	-	0,12	0,50	7,32	0,34	22,10	0,009	27,0	1,782
2	10-24	"	1,02	0,61	12,40	-	0,08	0,39	7,71	0,29	22,60	0,006	23,0	1,823
3	24-70	"	1,32	0,31	12,30	-	0,06	0,40	7,62	0,30	22,40	0,005	24,0	1,821
4	106-183	"	1,56	0,20	12,10	-	0,06	0,34	7,61	0,27	22,20	0,005	22,0	1,835
5	183-221	"	1,66	0,51	12,10	-	0,06	0,43	7,60	0,27	22,60	0,005	22,0	1,868
6	269-312	"	1,58	0,41	12,30	-	0,07	0,24	8,03	0,24	23,00	0,006	19,0	1,870

№ п/п	Тип воды	Alk	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	$\frac{\sum Na^+}{\sum Cl^-}$	$\frac{\sum Ca^{2+}}{\sum Na^-}$	$\frac{\sum Ca^{2+}}{\sum Mg^{2+}}$	$\frac{\sum Alk}{\sum SO_4^{2-}}$
Станция 48, глубина 2030 м, концентрация ионов в мг-экв/л													
1	SO ₄ -Mg	10,1	16,2	349,0	-	5,8	41,1	319,0	8,7	0,91	0,02	0,14	0,62
2		16,8	12,7	350,0	-	4,0	32,1	335,0	7,4	0,96	0,01	0,12	1,32
3		21,6	6,4	347,0	-	2,8	32,9	331,0	7,6	0,95	0,01	0,08	3,38
4		25,7	4,2	340,0	-	2,8	28,1	331,0	6,9	0,97	0,01	0,10	6,12
5		27,3	10,6	340,0	-	3,1	35,3	330,0	6,9	0,97	0,01	0,09	2,58
6	Alk	25,9	8,5	347,0	-	3,7	19,7	349,0	6,2	1,01	0,01	0,19	3,05

Примечание. с.о. - современные отложения; д.ч. - древнечерноморские отложения; н.э. - новоэвксинские отложения; SO₄-Mg - сульфатно-магниевый подтип сульфатного типа воды; Cl-Ca - хлоридный или хлор-кальциевый тип; Alk - карбонатный тип; Sal - суммарная минерализация, или соленость вод; индекс Э означает, что исходные концентрации ионов выражены в мг-экв/л.

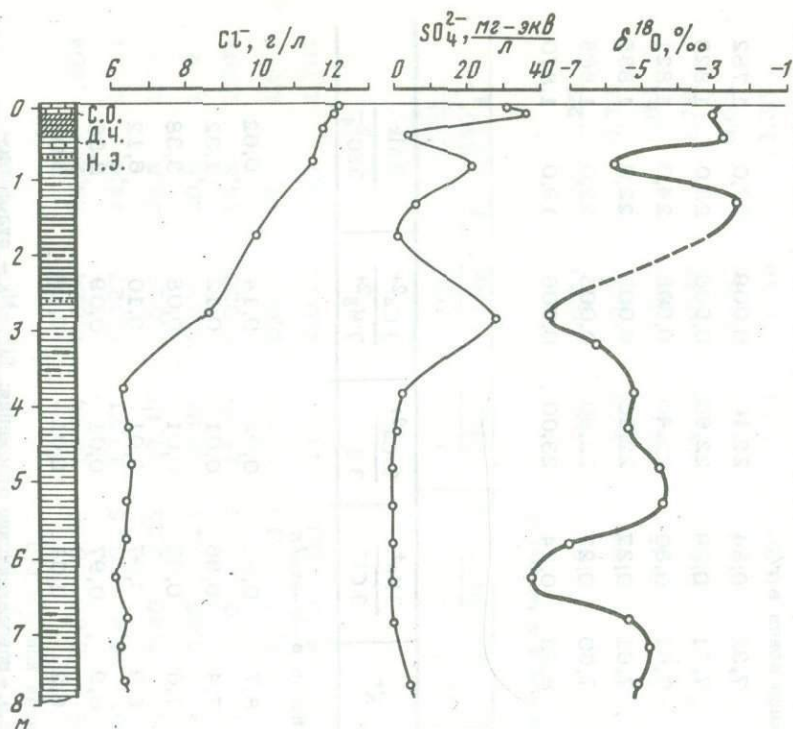


Рис. 2. Изменение изотопного состава кислорода, содержания сульфатов и хлора в иловой воде на ст. 120

с.о. - современные отложения - глинисто-известковый ил; д.ч. - древне-черноморские отложения - сапропелевый ил; н.э. - новозавкaysкие отложения - глинистый ил с примесью гидротроилита (жирная штриховка) и с наличием газовых пор и пустот (тонкая штриховка).

Процессы всплывания или выжимания опресненных иловых вод в верхние слои донных отложений действительно имеют место и не раз были отмечены нами в колонках континентального склона и глубоководной впадины. Что касается разгрузки пресных вод с континента, то если она и имеет место, то носит очень ограниченный и локальный характер. Об этом свидетельствуют многочисленные определения хлора в пробах иловой воды, которыми мы располагаем (более 700 проб), и данные О.В. Шишкиной [11], детально исследовавшей иловые воды Черного моря. Всплывание новозавкaysких иловых вод наблюдается и на ровных участках дна в зонах халистаз, удаленных далеко от берега. Изотопный анализ кислорода иловой воды¹ в нескольких колонках из глубоководной зоны (ст. 116, 120) обнаружил три пика резкого облегчения изотопного состава (уменьшение $\delta^{18}\text{O}$, рис. 2). Эти пики, по-видимому, отражают трехкратное похолодание Валдайского времени на территории Русской платформы. Они согласуются с аналогичными колебаниями изотопного состава кислорода в раковинах моллюсков новозавкaysкого возраста, изученных в колонках осадков из зоны шельфа. Это указывает на то, что значительного перемещения захороненной воды не происходит.

В то же время возникает вопрос: являются ли иловые воды из нижней зоны "стабильной" солености исключительно реликтовыми водами новозавкaysкого бассейна? По-видимому, нет, поскольку "стабильный" уровень минерализации и хлорности иловых вод в различных колонках может быть различен и колеблется от 6,0 до 8,5 г/л Cl^- (см. таблицу). Кроме того, на отсутствие

¹Определение С.Д. Николаева.

полной изолированности этих отложений указывает химический тип воды (хлоридный), нехарактерный для вод открытого морского бассейна.

Тем не менее соленость и хлорность иловых вод с известным приближением могут отражать стратиграфические различия донных отложений, особенно при достаточно большой мощности стратиграфических горизонтов и низкой проницаемости осадков.

Взаимодействие между реликтивными иловыми водами новоэвксинского бассейна и более солеными придонными и иловыми водами современного черноморского бассейна приводит не только к нарушению исходных концентраций новоэвксинских иловых вод, но и к их глубокой метаморфизации. По мнению О.В. Шишкиной [10, 11], интенсивность процесса метаморфизации иловых вод определяется в первую очередь количеством органического вещества в осадках, обуславливающего сульфатредукцию, и диффузионным обменом между захороненными иловыми водами и придонной водой. Высказывалось предположение и о большой роли качественного состава органического вещества в процессах метаморфизации вод.

Полученные нами материалы показали, что интенсивность сульфатредукции и накопление щелочного резерва не всегда определяются количеством органического вещества. Зачастую при низких содержаниях $C_{орг}$ в осадках сульфатредукция протекает более активно, чем при высоких его содержаниях. Различия обусловлены скоростью минерализации органического вещества, качественным составом органических соединений, растворенных в иловой воде, и условиями изоляции системы донных отложений от придонных вод. Между концентрациями отдельных компонентов органического вещества в иловой воде (углеводов, гуминовых и фульвокислот, жирных кислот, аминокислот, битумоидов и т.д.) и соответствующими концентрациями этих компонентов в осадках прямая зависимость, как правило, отсутствует [8]. Продукты минерализации органического вещества в иловой воде ($N_{NH_4^+}$, P, Si) также обнаруживаются зачастую в повышенных количествах в осадках, бедных органическим веществом, в частности в новоэвксинских отложениях (рис. 3).

Сульфатредуцирующие бактерии избирательно потребляют лишь немногие группы органических соединений [13], поэтому качественный состав органического вещества играет в сульфатредукции более существенную роль, чем его количественное содержание. Однако и это не всегда определяет коренную перестройку в химическом составе иловой воды, во всяком случае не приводит к смене химического типа, если основываться на нашей классификации природных вод [3].

Обмен с придонной водой играет двоякую роль в процессе метаморфизации иловой воды. С одной стороны, он вызывает катионный обмен в системе осадок-иловая вода, что усиливает метаморфизацию. С другой стороны, он приводит к разбавлению метаморфизованной воды придонной морской водой и тормозит процесс. Поэтому для возникновения иловой воды нового химического типа необходимы изоляция системы и затрудненный обмен с придонной водой.

Как показали проведенные нами исследования, исходной причиной, вызывающей активную метаморфизацию захороненной воды и в конечном счете приводящей к изменению ее химического типа, является контакт или переслаивание стратиграфических толщ, сформировавшихся в бассейнах с различной соленостью. Наличие такого контакта между древнечерноморскими и новоэвксинскими отложениями вызывает и постоянно поддерживает в них процесс прямой метаморфизации, что и приводит к преобразованию сульфатно-магниевого иловых вод в хлоридные или хлор-кальциевые воды. Последние широко распространены под дном Черного моря в зоне контакта и в лежащих ниже новоэвксинских отложениях. В то же время хлоридные воды появляются лишь там, где в разрезе присутствуют новоэвксинские осадки и водообмен с придонной водой замедлен.

Процесс изменения химического состава иловых вод и особенности их метаморфизации отражены на диаграмме химических типов вод (рис. 4), где

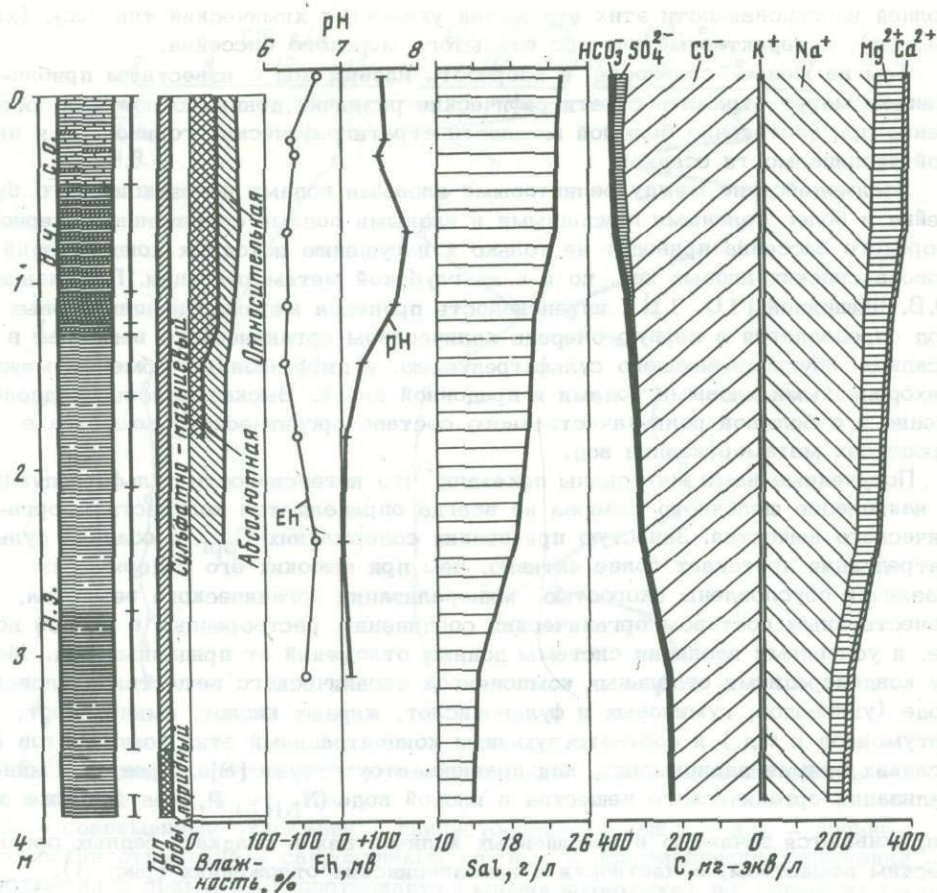


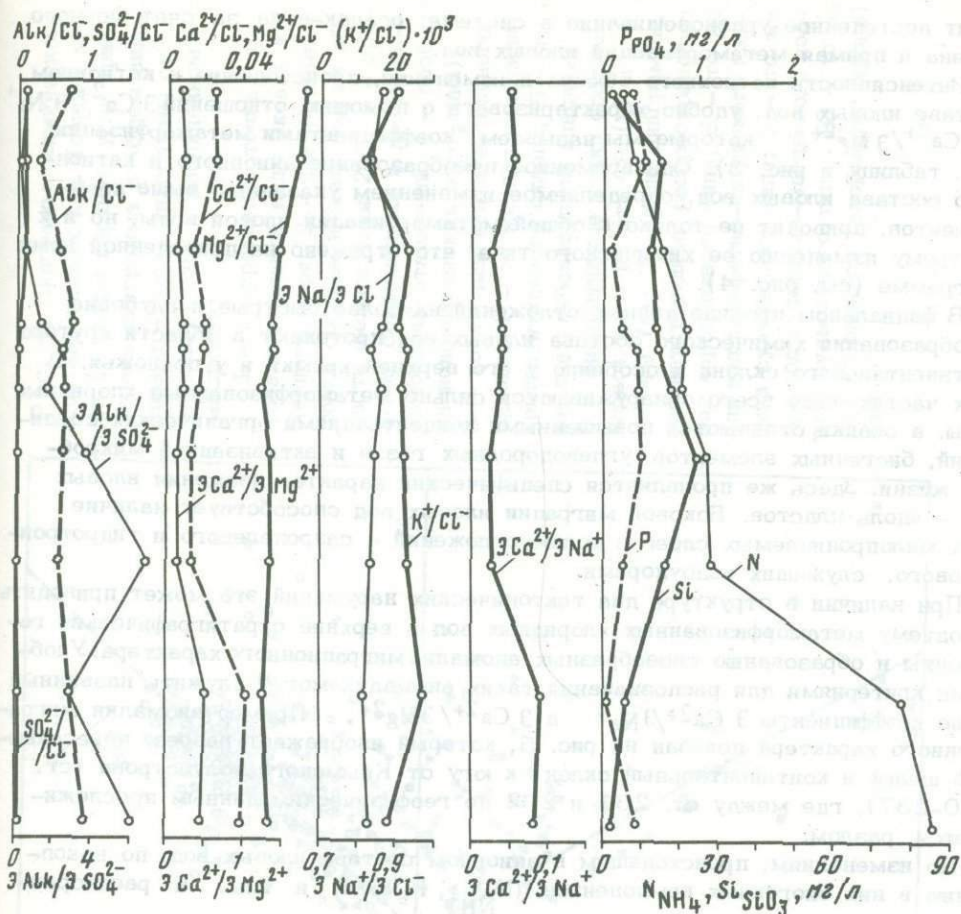
Рис. 3. Химический состав иловой воды и изменение геохимических коэффициентов в колонке ст. 109 (глубина 440 м, западная часть Черного моря)

каждая точка отвечает составу отдельной пробы иловой воды, а точка 1 – составу нормальной воды океана и Черного моря. Переход точек из поля 9 в поле 10 соответствует преобразованию сульфатно-магниевых вод в воды хлоридного типа, т.е. свидетельствует о прямой метаморфизации вод. Как видно из этой диаграммы, наиболее метаморфизованными оказались иловые воды новозёвских отложений из колонок, отобранных на континентальном склоне и у его подножья.

Хлоридные воды широко распространены в глубоководных областях, однако в некоторых случаях обнаруживаются они на шельфе, там, где сероводородное заражение наддонной воды отсутствует, например на ст. 118 на глубине 63 м (см. таблицу и рис. 1).

Верхняя граница распространения хлоридных вод в глубоководной зоне располагается примерно в 1,0–3,5 м от поверхности дна. Но в некоторых случаях эти воды выжимаются вверх и обнаруживаются всего лишь в 20–30 см ниже уровня дна (например, на ст. 108 на глубине 1110 м). В прибрежной зоне при большой мощности современных и древнечерноморских отложений хлоридные воды в 5–7-метровых колонках, как правило, не обнаруживаются.

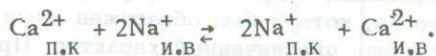
Интенсивность сульфатредукции, приводящей к преобразованию анионного состава, выражается изменением соотношения $3Alk / 3SO_4^{2-}$, показывающего



с.о. - глинисто-известковый ил с примесью сапропелевого материала; д.ч. - глинисто-сапропелевый ил; н.э. - глинистый ил с гидротроилитом: (в нижней части) и газовыми пустотами (тонкая штриховка)

отношение соответствующих ионов в миллиграмм-эквивалентах. Этот коэффициент был назван нами "коэффициентом сульфатредукции".

Изменения в катионном составе иловых вод при процессах метаморфизации обусловлены главным образом обменом Na^+ и Mg^{2+} иловой воды на Ca^{2+} поглощенного комплекса осадков. Обмен идет по типу реакции



Этот процесс приводит к накоплению кальция в иловой воде и уменьшению относительных концентраций натрия и магния (см. таблицу и рис. 3).

Изучение состава обменного комплекса осадков, проведенное нами в образцах из восточной части моря, показало, что в обменном комплексе наблюдается тот же последовательный ряд катионов, что и в иловой воде: $Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+$. Однако относительное содержание катионов в иловой воде и поглощенном комплексе сильно отличается друг от друга. В поглощенном комплексе осадков по сравнению с иловой водой повышены относительные концентрации кальция приблизительно в 3-8 раз, магния в 1,5-2,0 раза, калия в 5-9 раз и понижены относительные концентрации натрия примерно в 1,2-1,8 раза [7]. Эти отличия определяют особенности диагенеза, при котором проис-

ходит постепенное уравнивание в системе осадок-вода за счет ионного обмена и прямая метаморфизация иловых вод.

Интенсивность катионного обмена и изменения, происходящие в катионном составе иловых вод, удобно характеризовать с помощью отношений $\frac{\sum Ca^{2+}}{\sum Na^{+}}$ и $\frac{\sum Ca^{2+}}{\sum Mg^{2+}}$, которые мы называем "коэффициентами метаморфизации" (см. таблицу и рис. 3). Одновременное преобразование анионного и катионного состава иловых вод, определяемое изменением указанных выше коэффициентов, приводит не только к общей метаморфизации иловой воды, но и к быстрому изменению ее химического типа, что отражено на приведенной нами диаграмме (см. рис. 4).

В фаціальном профиле донных отложений наиболее быстрые и глубокие преобразования химического состава иловых вод протекают в области кругого континентального склона и особенно у его верхней кромки и у подножья. В этих частях чаще всего обнаруживаются сильно метаморфизованные хлоридные воды, а осадки отличаются повышенными концентрациями органических соединений, биогенных элементов, углеводородных газов и активизацией микробной жизни. Здесь же проявляется специфический характер движения иловых вод - вдоль пластов. Боковой миграции иловых вод способствует наличие двух малопроницаемых слоев в толще отложений - сапропелевого и гидротроилитового, служащих водоупорами.

При наличии в структуре дна тектонических нарушений это может приводить к подъему метаморфизованных хлоридных вод в верхние стратиграфические горизонты и образованию своеобразных аномалий миграционного характера. Удобными критериями для распознавания таких аномалий могут служить названные выше коэффициенты $\frac{\sum Ca^{2+}}{\sum Na^{+}}$ и $\frac{\sum Ca^{2+}}{\sum Mg^{2+}}$. Пример аномалии миграционного характера показан на рис. 5, который изображает разрез, пересекающий шельф и континентальный склон к югу от Крымского полуострова (ст. 230-237), где между ст. 231 и 232 по геофизическим данным прослеживается разлом.

По изменениям, происходящим в анионном составе иловых вод, по накоплению в них биогенных компонентов ($N_{NH_4^+}$, P, Si, J и т.д.) и растворен-

ных органических соединений можно выявить и аномалии другого рода - биохимические, возникновение которых связано с активной минерализацией и преобразованием органического вещества. Характер распространения и форма этих аномалий сильно отличаются от описанных выше, хотя и здесь могут сказываться процессы миграции (рис. 6). Возникновение биохимических аномалий зависит от литологических особенностей донных отложений, в частности на ст. 230 и 231 в колонках обнаружено большое количество раковинного детрита.

Процессы прямой метаморфизации и формирования иловых вод хлоридного типа широко распространены в Черном море, и это было показано нами выше. Что касается процесса обратной метаморфизации, ведущего к формированию карбонатных, или содовых, иловых вод, то он, хотя и был обнаружен нами в Черном море, но, как оказалось, имеет очень ограниченный характер. Преобразование состава иловых вод в обратном направлении наблюдалось на нескольких глубоководных станциях в районе Босфора, у подножья континентального склона. Фигуративные точки, отвечающие составу последовательно отбираемых из колонки проб иловой воды, при этом перемещаются влево на диаграмме химических типов вод (см. рис. 4). Воды сульфатно-магниевого подтипа постепенно переходят в сульфатно-натриевые (например, на ст. 49) и карбонатные воды. Последние были обнаружены лишь в одном случае, на ст. 48, расположенной в устье подводного каньона, на глубине 2030 м (см. таблицу). Карбонатные воды появились на глубине около 3 м в осадках, обогащенных грубозернистым материалом, содержащим известковые и кварцевые частички со следами растворения. Осадки изобиловали множеством пустот и пор, заполненных газами, в составе которых преобладали углекислота, метан и сероводород.

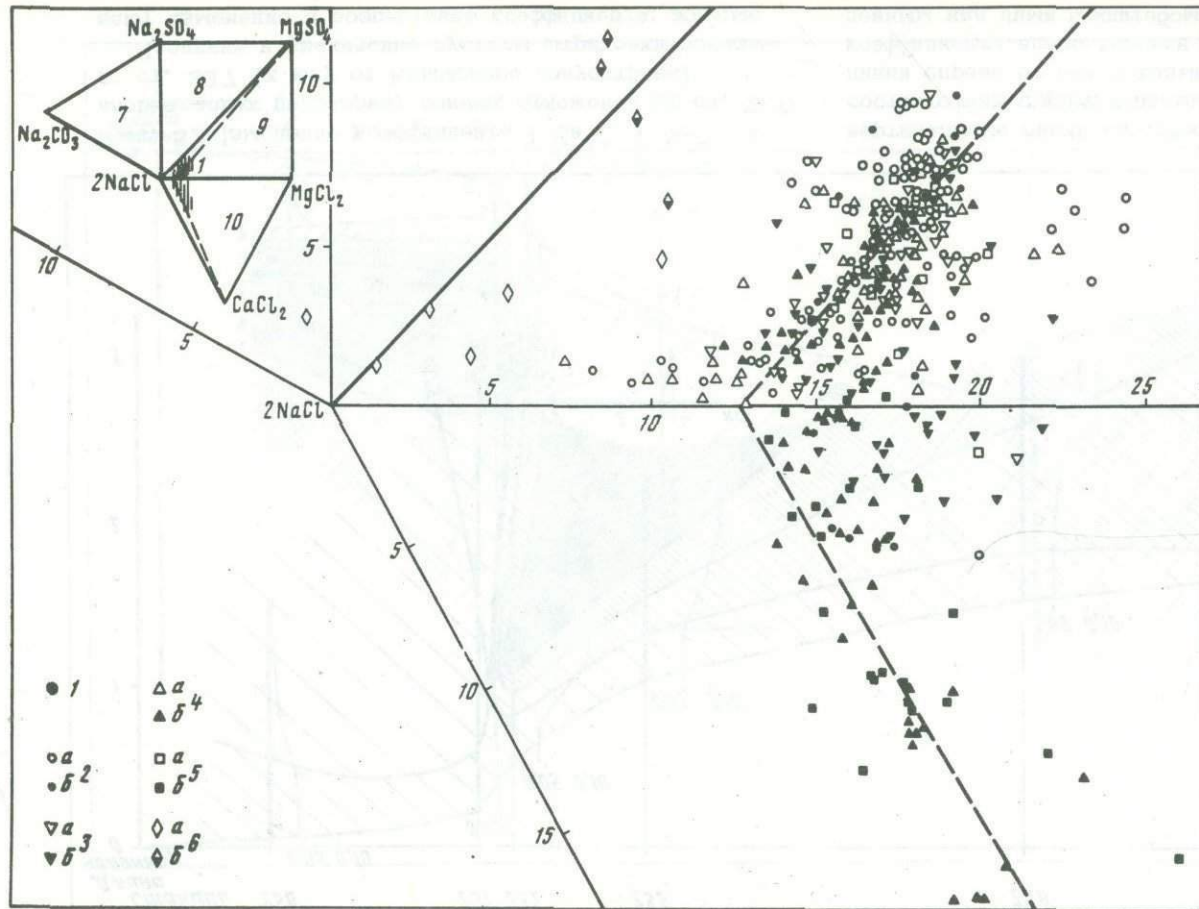


Рис. 4. Диаграмма химического состава иловых вод Черного моря (в левом верхнем углу приведена диаграмма в общем виде, справа — часть диаграммы от вершины 2NaCl в увеличенном масштабе)

1 — фигуративная точка состава нормальной воды океана и Черного моря; 2 — фигуративные точки состава иловых вод из области шельфа (для 2–5: а — пробы из современных и древнечерноморских отложений, б — пробы из новозевксинских отложений); 3 — то же для континентального склона; 4 — то же для подножия континентального склона; 5 — то же для глубоководной впадины; 6 — фигуративные точки состава иловой воды на ст. 48 (а) и ст. 49 (б); 7 — поле диаграммы, соответствующее распространению вод карбонатного типа; 8 — то же для вод сульфатно-натриевого подтипа сульфатного типа; 9 — то же для вод сульфатно-магниевого подтипа сульфатного типа; 10 — то же для хлоридного (хлор-кальциевого) типа

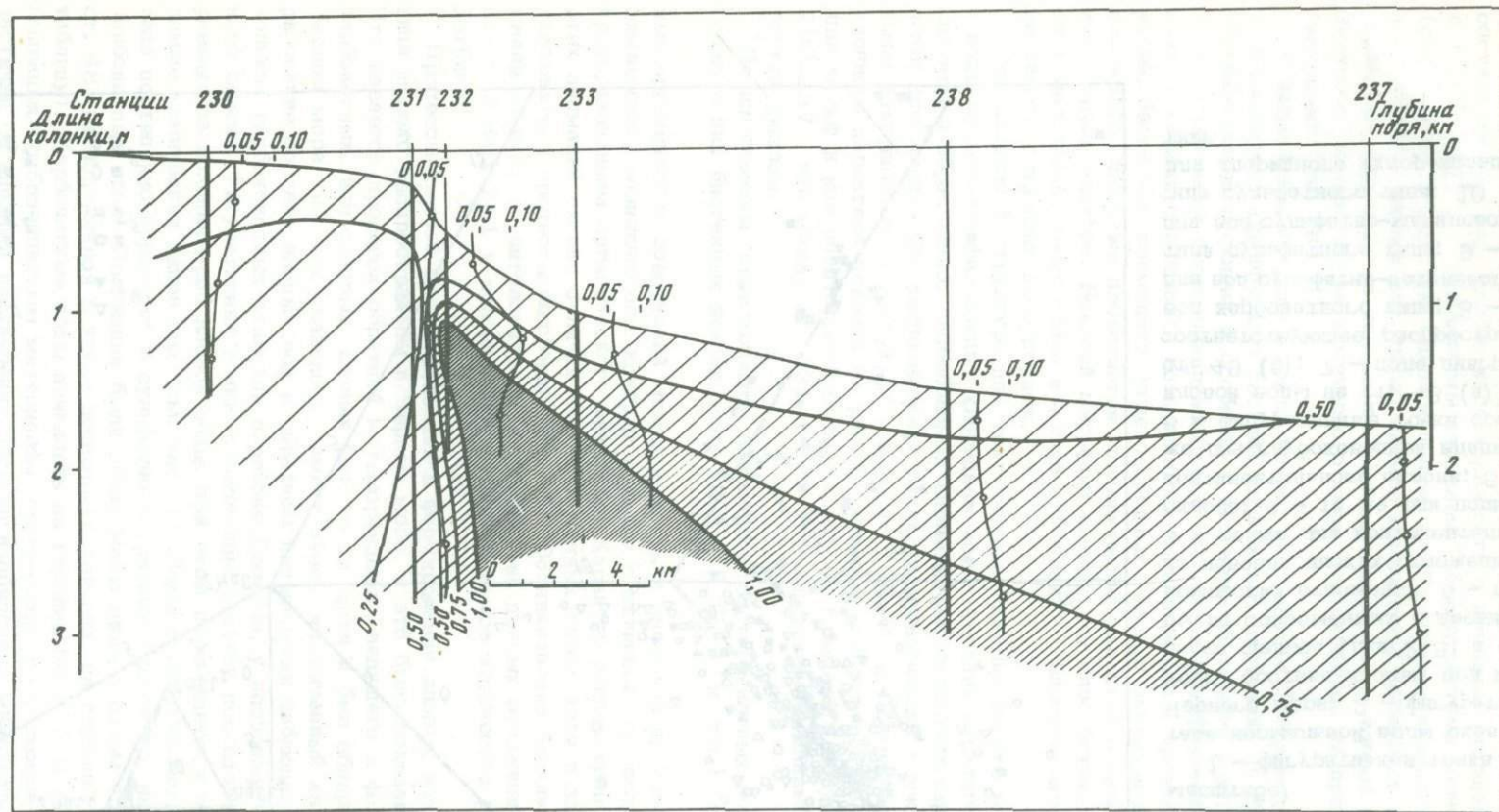


Рис. 5. Изменение коэффициента $\frac{Ca^{2+}}{9 Na^{+}}$ в иловых водах по разрезу донных отложений от ст. 230 до ст. 237 (к югу от Крымского полуострова)

Изолинии и увеличение густоты штриховки показывают изменение и возрастание коэффициента; жирные

вертикальные линии изображают колонки осадков в соответствии с вертикальным масштабом слева; тонкие линии справа от них показывают изменение величины коэффициента вдоль колонки в соответствии с приведенным над ними масштабом

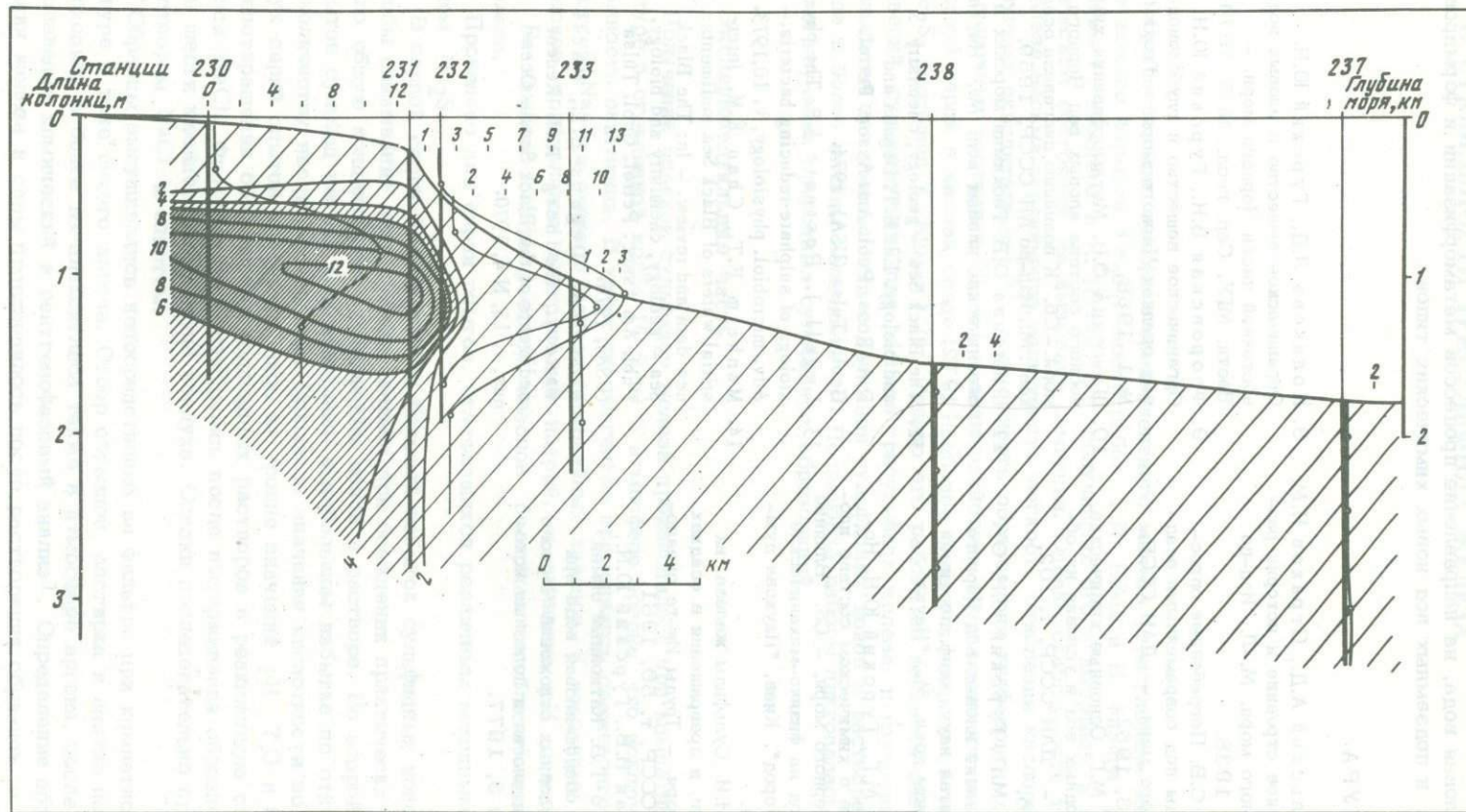


Рис. 6. Изменение коэффициента $\frac{Alk}{SO_4^{2-}}$ в иловых водах по разрезу донных отложений от ст. 230 до ст. 237 (обозначения см. на рис. 5)

Таким образом, проведенные исследования показали, что литологические и стратиграфические особенности донных отложений и условия миграции в них иловых вод оказывают существенное влияние на ионный обмен в системе осадок — иловая вода, на направление процессов метаморфизации и формирования иловых и подземных вод новых химических типов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архангельский А.Д., Страхов Н.М. Геологическое строение и история развития Черного моря. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1938.
2. Бруевич С.В. Погребенные опресненные воды под современными осадками Черного моря. — ДАН СССР, т. 84, № 3, 1952.
3. Валяшко М.Г. Основные химические типы природных вод и условия их образования. — ДАН СССР, т. 102, № 2, 1955.
4. Валяшко М.Г., Гурский Ю.Н. О метаморфизации иловых вод Черного моря. — Пятая науч. конф. по химии моря. Тезисы докл. М., "Наука", 1971.
5. Валяшко М.Г., Гурский Ю.Н. Новые данные о химическом составе иловых вод Черного моря. — Сб. "Влияние поровых вод на физико-механические свойства пород". Киев, "Наукова думка", 1974.
6. Волков И.И. Сульфиды железа, их взаимосвязь и превращения в осадках Черного моря. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 50, 1961.
7. Витвицкая И.В., Гурский Ю.Н., Левшенко Т.В. Катионный обмен в системе осадок-иловая вода при диагенезе донных отложений Черного моря. — Литология и полезные ископаемые, № 3, 1977.
8. Полякова Л.Д., Гурский Ю.Н. Органическое вещество в иловых водах восточной части Черного моря. — Вестн. МГУ. Сер. геол., № 5, 1974.
9. Флоровская В.Н., Гурский Ю.Н. Органическое вещество в глубоководных осадках Черного моря. — Геохимия, № 1, 1966.
10. Шишкина О.В. Метаморфизация химического состава иловых вод Черного моря. — Сб. "К познанию диагенеза осадков". М., Изд-во АН СССР, 1959.
11. Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., "Наука", 1972.
12. The Black Sea — geology, chemistry and biology. Ed. E.T. Degens and D.A. Ross, Publ. Am. Assoc. Petrol. Geol., Tulsa (USA), 1974.
13. Legall J., Postgate J.R. The physiology of sulphate-reducing bacteria. — Adv. microbiol. physiology, v. 10, 1973.
14. Manheim F.T., Chan K.M. Interstitial waters of Black Sea sediments: new data and review. — In: The Black Sea — geology, chemistry and biology. Publ. Am Assoc. Petrol. Geol. Tulsa (USA), 1974.
15. Ross D.A., Degens E.T., MacIrvine J., Hedberg R.M. Recent sediments of the Black Sea. — Oceanus, v. 15, N 4, 1970.

О СТАБИЛЬНОСТИ ТРИСУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА

Существование сульфида трехвалентного железа (трисульфида железа), отвечающего формуле Fe_2S_3 , после работ Г.П. Бёма и Е. Флайга [4], а также Р. Шредера и К. Питча [9], получивших его в аморфном и кристаллическом состоянии, не вызывает сомнения. Однако стабильность трисульфида железа весьма ограничена, если учесть легкость окисления кислородом и другими окислителями [3], возможность образования тиферритных соединений в щелочных растворах [5, 6] и взаимодействие трехвалентного железа с сульфидной серой в кислой среде [8]. Наиболее близко к вопросу об устойчивости Fe_2S_3 подошел Т. Кумаи [2]. Однако его работа не касается фазовых равновесий, существующих при распаде трисульфида железа, и изучения его стабильности при уменьшении содержания сульфидных ионов в растворе и переходе к более низким величинам рН. Постановка работы диктовалась интересами изучения природных сульфидных образований.

Экспериментальная часть

Получение осадков сульфидов железа производилось при комнатной температуре в стеклянной колбе (0,5 л) в атмосфере аргона, что исключало возможность окисления. В качестве реагентов применялись свежеприготовленный раствор Na_2S и раствор железо-аммонийных квасцов. К исходному раствору квасцов прибавлялся виннокислый натрий, и величина рН доводилась до 7. В каждом опыте раствор квасцов содержал приблизительно 0,1 г железа.

Проведено две серии опытов, отличающихся различным исходным содержанием Na_2S .

В первой серии был обеспечен большой избыток сульфидных ионов с тем, чтобы связывание их в сульфид железа при осаждении практически не изменяло общую концентрацию сульфидных ионов в растворе. Во второй серии опытов сульфид натрия был взят лишь в небольшом избытке по отношению к количеству вводимого железа. Исходные значения кислотности во время двух серий опытов поддерживались на уровне значений рН 7,0 и 9,0. Для предотвращения образования коллоидных растворов в реакционную смесь вводился $NaCl$. Фильтрация производилась после выдерживания образцов в течение шести месяцев без доступа воздуха. Осадки последовательно промывались раствором $NaCl$ и спиртом.

Образцы высушивались непосредственно на фильтре при комнатной температуре в токе сухого аргона. Отбор образцов, растирка и взятие навесок проходили в боксе из плексигласа также в атмосфере аргона, после чего был произведен химический и рентгенофазовый анализ¹. Определение общего содержания железа и серы производилось после растворения образцов в смеси

¹Рентгенофазовый анализ произведен Г.А. Сидоренко во Всесоюзном институте минерального сырья (ВИМС).

брома и азотной кислоты. Кроме того, изучалось разложение образцов в разбавленной HCl в соответствии с методикой для определения различных форм серы [1]. В маточном растворе определялась величина pH, а также производилось иодометрическое определение содержания сульфидов.

Обсуждение результатов

В таблице приведены условия проведения опытов, а также фазовый и химический состав образующихся сульфидов железа. В процессе выдерживания осадков (6 мес.) несколько возрастает pH маточных растворов за счет старения образующихся сульфидов. В процессе образования сульфидов, по-видимому, происходит захват гидроксильных ионов, которые при упорядочении структуры вновь возвращаются в раствор, повышая pH. Суммарное содержание железа и серы в образцах не превышает 90%, что связано с наличием влаги, которая может быть удалена лишь при нагревании до температуры выше 100°C [3, 5].

Образец, который может рассматриваться как трисульфид железа, образуется в опыте с высоким содержанием сульфидных ионов в растворе (0,00267 г S/мл) при pH 9,4 и отвечает составу $FeS_{1,68}$ (опыт 3, см. таблицу). Некоторый избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом ($FeS_{1,5}$) можно объяснить сорбцией сульфидной серы из раствора. Возникновение избытка серы за счет образования сульфогерритов натрия и аммония маловероятно. По имеющимся сведениям [5, 6], для их образования необходима более щелочная среда. Рассматриваемый образец трисульфида железа, согласно данным рентгенофазового анализа, является аморфным веществом. По внешнему виду это черные, достаточно твердые кусочки неправильной формы, с матовым блеском, немагнитны, достаточно устойчивы к действию воздуха (пирофорность не наблюдалась).

Полученный образец растворялся в разбавленной HCl с выделением газообразного H_2S и свободной серы, которая может быть экстрагирована ацетоном и определена [1]. В таблице приведено количество серы, выделяющейся в свободном состоянии, для всех исследованных образцов. Выделение свободной серы идет в соответствии с реакцией $Fe_2S_3 + 4H^+ = 2Fe^{2+} + S^0 + 2H_2S$ [8]. Однако оценка содержания трехвалентного железа по количеству выделившейся свободной серы не может быть достоверной, так как определяемая величина включает также и серу, захваченную осадком вследствие сорбции, не говоря о том, что количественный характер рассматриваемой реакции является сомнительным [3].

Все другие образцы сульфидов характеризуются явным недостатком серы по отношению к формуле Fe_2S_3 , что свидетельствует о неустойчивости трисульфида железа в условиях пониженного содержания сульфидных ионов в растворе (опыт 4, см. таблицу) и более низких величин pH (опыты 1 и 2). Аморфный сульфид, образующийся при осаждении трехвалентного железа, в

Условия получения и состав сульфидов в опытах с трехвалентным железом

Номер опыта	pH		Содержание S^{2-} в маточном растворе, г/мл	Состав осадка при анализе		$S_{св}$, % от $S_{общ}$ (разложение в HCl)
	при осаждении	через 6 мес.		химическом	рентгенофазовом	
1	7,0	7,8	0,00205	$FeS_{1,27}$	Аморфный	18
2	7,0	8,0	0,00002	$FeS_{1,30}$	Канзит	21
3	9,0	9,4	0,00267	$FeS_{1,68}$	Аморфный	25
4	9,0	9,2	0,00002	$FeS_{1,27}$	Канзит + аморфный	17

этих условиях претерпевает распад, в результате которого образуется либо аморфный сульфид с меньшим содержанием серы (опыт 1), либо кубический сульфид железа – канзит (опыты 2 и 4) [7]. Согласно химическому составу, эти образцы являются смесями трисульфида железа и моносульфида железа. Данных одного рентгенофазового анализа недостаточно для суждения о стабильности образующихся фаз. В опыте № 1, в соответствии с данными рентгенофазового анализа, образуется аморфная фаза, которая, однако, не может рассматриваться как трисульфид железа вследствие явно заниженного содержания серы ($\text{FeS}_{1,27}$). С другой стороны, образец в опыте 2, являющийся, согласно рентгенофазовому анализу, канзитом, не может рассматриваться как монофаза вследствие значительно более высокого содержания серы ($\text{FeS}_{1,30}$), чем это необходимо для состава канзита.

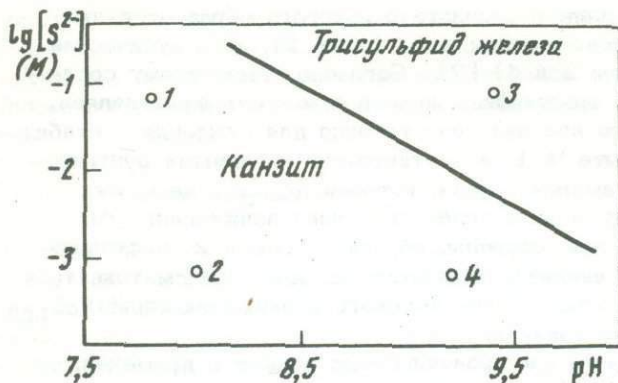
Для выяснения природы канзита мы провели серию опытов с применением двухвалентного железа (соль Мора) в условиях, идентичных опытам с трехвалентным железом (близкие значения концентрации сульфидных ионов и pH). Образование канзита в этих условиях, исключающих какое-либо окисление, доказывает наличие в его составе только двухвалентного железа. Состав канзита, по нашим данным, изменяется от $\text{FeSO}_{,87}$ до $\text{FeSO}_{,90}$, по данным Мейера с сотрудниками, его состав отвечает формуле Fe_2S_8 [7]. Таким образом, при распаде трисульфида железа происходит восстановление трехвалентного железа до двухвалентного и, как следствие этого, образование канзита.

Можно предположить, что образованию осадка канзита в опытах 2 и 4 с трехвалентным железом предшествует восстановление трехвалентного железа в растворе, а последующее образование канзита происходит в результате взаимодействия сульфидных ионов с образовавшимися ионами двухвалентного железа. Для проверки этого предположения мы в условиях наших опытов применили готовые смеси (1:1) растворов двух- и трехвалентного железа, считывая в составе осадка обнаружить канзит. Однако при всех выбранных концентрациях сульфидных ионов и pH был получен только аморфный сульфид, хотя время остаривания образцов было одинаково (6 мес.). То есть при совместном осаждении двух- и трехвалентного железа в условиях слабощелочной среды первоначально образуется аморфный сульфид железа, а не канзит.

Образование канзита в наших опытах можно рассматривать как вторичный процесс распада и восстановления аморфного трисульфида железа. О полноте распада можно судить по дебаеграммам образцов, на которых аморфная фаза представлена в виде системы расплывчатых полос, не поддающихся четкому индицированию. На этом фоне в образце (опыт 4), полученном при pH 9,2 в условиях пониженного содержания сульфидных ионов (0,00002 гS/мл), отчетливо индицируются линии канзита. Однако в опыте № 2, проводившемся также в условиях пониженного содержания сульфидных ионов при pH 8,0, на дебаеграмме индицируются только линии канзита без признаков присутствия аморфной фазы. Надо иметь в виду ограниченность возможностей рентгенофазового анализа применительно к аморфной фазе. Однако качественно этот результат позволяет сделать вывод о более полном распаде аморфной фазы при понижении pH от 9,2 (опыт 4) до 8,0 (опыт 2) в условиях низкого содержания сульфидных ионов в растворе.

Понижение pH от 9,4 (опыт 3) до 7,8 (опыт 1) в условиях высокого содержания сульфидных ионов в растворе также приводит к распаду трисульфида железа, что сказывается на изменении состава от $\text{FeS}_{1,68}$ до $\text{FeS}_{1,27}$, хотя образец продолжает оставаться аморфным. Таким образом, условия повышенного содержания сульфидных ионов в растворе ограничивают кристаллизацию канзита.

Условия стабильности трисульфида железа в соответствии с полученными данными представлены на рисунке в виде параметров маточного раствора $\text{pH}-\lg[\text{S}^{2-}]$, где $[\text{S}^{2-}]$ – молярная концентрация суммы сульфидных ионов (S^{2-} , HS^- , H_2S). Линия, ограничивающая поле трисульфида железа, проходит между точками 1 и 3, а также 4 и 3 (на рисунке проведена точно посередине).



Условия стабильности трисульфида железа (Fe_2S_3) в координатах $\text{pH}-\lg[\text{S}^{2-}]$ (номера точек соответствуют номерам опытов таблицы)

Поле стабильного существования трисульфида лежит выше этой линии. Точка 3 отвечает условиям стабильности трисульфида железа. При понижении pH (точка 1) так же, как и при уменьшении концентрации сульфидных ионов (точка 4), происходит распад трисульфида с образованием канзита.

Выводы

1. Получен трисульфид железа из гартрата железа и Na_2S при pH 9,4 и молярности суммы сульфидных ионов в растворе $8,3 \cdot 10^{-2}$.
2. При снижении pH до 8 и (или) содержания сульфидных ионов до концентрации $6,2 \cdot 10^{-4}$ М происходит распад трисульфида железа с образованием канзита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков И.И. Определение различных форм соединений серы в морских осадках. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 33, 1959.
2. Кумаи Т. Реакция между гидроокисью железа и сероводородом. Сообщение 2. Условия образования сернистого железа. - Нихон кагаку дзасси, т. 79, № 6, 1958; перевод № 13820/9. М., Изд-во ВИНТИ, 1960.
3. Липин С.В. О трехсернистом железе. - Ж. прикл. химии, т. 16, № 7-8, 1943.
4. Boehm H.P., Flaig E. Zur Kenntnis des Eisen(III) Sulfides. - Angew. Chem., Bd. 78, N 21, 1966.
5. Malfatti H. Beiträge zur Kenntnis des Eisensulfides (II). - Z. Analyt. Chem., Bd. 47, N 1, 1908.
6. Mecklenburg W., Rodt V. Über das Eisentrisulfid. - Z. anorg. allgem. Chem., Bd. 102, N 2, 1918.
7. Meyer F.H., Riggs O.L., McClason R.L., Sudbury J.D. Corrosion of mild steel in H_2S environments. - Corrosion, v. 14, N 2, 1958.
8. Rodt V. Aufklärungen zur Eisentrisulfids. - Z. angew. Chem., Bd. 29, N 3, 1916.
9. Schrader R., Pietzsch C. Über amorphes und kristallines Eisen (III) Sulfid. - Kristall und Technik, Bd. 4, N 3 (1969).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЗАЛИВА ВАРАНГЕР-ФЬОРД

Вопросам геохимии меди и никеля в донных морских отложениях посвящено много исследований, относящихся, однако, по преимуществу к южным и дальневосточным морям [3, 5]. Для Баренцева моря известна работа С.П. Локтионова [4], в которой рассматривается распределение меди в поверхностном слое осадков. Автор в первом приближении справедливо полагает, что наиболее благоприятные условия концентрации меди создаются в относительно глубоководных частях Баренцева моря при хорошо выраженных восстановительных свойствах осадков и повышенной их карбонатности. Впрочем, последняя часть этого заключения требует, вероятно, некоторого уточнения. Например, согласно нашим данным [8], карбонатные осадки сосредоточены в мелководной южной прибрежной зоне Баренцева моря (Восточный Мурман) и медью отнюдь не обогащены. Вряд ли следует также связывать обогащение медью осадков района Кильдинской банки с разгрузкой поверхностных вод рудного Печенгского района. Породы Печенгского синклиория с сульфидной медно-никелевой минерализацией дренируются не рекой Туломой, как полагает С.П. Локтионов [4], а рекой Печенгой. Что касается Туломы, точнее, ее притоков — рек Лотты, Ноты и Печи, то последние, действительно, выносят никель и медь из пород Аллареченского и Ловнозерского рудных районов и из базитов Сальных тундр.

Согласно Н.М. Страхову [5], в речных водах никель переносится преимущественно в составе тонкодисперсной взвеси, а частично — в растворе. Медь мигрирует большей частью в растворенном виде. В морской воде это соотношение взвешенных и растворенных форм рассматриваемых металлов в общем сохраняется, причем основными подвижными катионами являются CuCl^+ и Cu^{2+} [6], Ni^{2+} и NiCl^+ [2].

В водосборном бассейне р. Печенги, дренирующей рудоносные породы свиты "печенга-кучин", в воде ручьев и небольших рек нами фиксировались повышенные концентрации меди и никеля, достигающие соответственно 0,03–0,1 и 0,03–0,05 мг/л. Это существенно выше их кларкового содержания в речных водах, составляющего для каждого из металлов величину около 0,005 мг/л [2]. Река Печенга впадает в залив Варангер-фьорд, поэтому представлялось интересным проследить распределение меди и никеля в осадках этого залива по мере удаления от "аномалообразующего" объекта — устья р. Печенги, а также оценить роль некоторых других факторов, влияющих на миграцию и накопление обоих металлов в морских отложениях.

Отбор грунтовых проб производился с борта экспедиционного судна "Торос" на станциях, расположенных вдоль галса: губа Мал. Волоковая (10 км от берега) — Айновы о-ва — губа Бол. Волоковая — мыс Неменкий и далее с выходом в открытое море на расстояние 188 км от берега (рис. 1). Максимальная глубина моря в изученных точках достигала 300 м. Из 24 грунтовых колонок поинтервально отобрано 130 проб, проанализированных на содержание меди и никеля спектральным количественным методом (аналитик Б.Г. Карлаш).

Осадки восточной части залива Варангер-фьорд представлены в основном алевитовыми илами. Мощность их (по данным звуковой геолокации) дости-

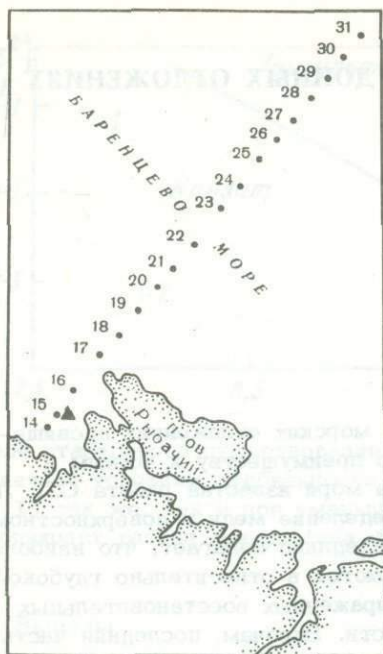


Рис. 1. Схема расположения грунтовых станций; участок детального опробования (станции 1-13) показан треугольником

гает 3-5 м и более. Это серые и коричнево-бурые осадки, плотные, пластичные в сыром состоянии. Отмечается примесь песка, включения гравия, гальки, дресвы, присутствие мелких обломков раковин, домиков баянусов, трубок полихет и растительного детрита. Количество песчаных частиц вниз по разрезу уменьшается. В верхней части разреза иногда залегает оливково-серый мелкозернистый полимиктовый песок (мощность 0,1-0,15 м).

Согласно данным термического анализа [7], пелитовая часть илистых осадков залива Варангер-фьорд представлена в основном гидрослюдами с примесью гидроокислов железа, кластических минералов, реже - кальцита, монтмориллонита и органического вещества. Минералогический анализ крупноалевритовой фракции ила (0,1-0,05 мм) показал, что основную массу тяжелой подфракции составляют обыкновенная роговая обманка и минералы группы эпидота-поизита. В значительных количествах присутствуют гранат, рудные черные и пироксены. Химический состав донных отложений залива Варангер-фьорд рассматривался нами ранее.

Содержания меди и никеля в донных отложениях акватории приводятся в табл. 1. Распределение кобальта не рассматривается, поскольку его концентрации изменяются в узких пределах от 0,0025 до 0,003%.

Среднее содержание никеля в осадках равно кларковому, меди - в полтора раза выше кларка. Между концентрациями меди и никеля отмечается статистически значимая коррелятивная связь с коэффициентом корреляции +0,84. Уравнение регрессии имеет вид $Cu = 0,00074 + 0,66 Ni$.

Наблюдается положительная связь содержаний металлов (особенно меди) с концентрацией органического вещества в осадке. С одной стороны, это объясняется частичным осаждением меди в составе металлоорганических соединений. Кроме того, многие организмы, встречающиеся и в Баренцевом море (Cephalopoda, Coelenterata, Arthropoda, а также Rhodophyta, Phaeophyta), селективно аккумулируют медь [1] и при отмирании обогащают ею осадок. У никеля связь с органическим веществом менее тесная.

Отчетливая положительная корреляция отмечена между концентрациями тяжелых металлов и железа, гидраты которого при осаждении захватывают эти металлы.

Представляется существенным оценить роль некоторых факторов [7], влияющих на распределение меди и никеля в осадках изученного района. Для расчетов использован метод множественного регрессионного анализа (ЭВМ "Минск-22"). Получены следующие уравнения множественной регрессии:

$$Cu = 0,0075 - 0,000011H - 0,000015L + 0,0000047h - 0,00019G,$$

$$Ni = 0,01 - 0,0000086H - 0,000023L - 0,00000067h - 0,00039G,$$

где L - удаленность станции от Кольского берега, км; H - глубина моря на станции, м; h - интервал опробования по грунтовой колонке, см; G - литологический состав осадка в условных баллах от 1 (ил) до 5 (песок).

В таблице 2 приводятся величины коэффициентов частной корреляции (r) между концентрацией металла и значениями факторов, а также критерии

Таблица 1

Содержание меди и никеля (вес. %) в отложениях залива Варангер-фьорд

Параметр	Cu	Ni
Максимальное содержание	0,013	0,013
Среднее содержание	0,0043	0,0059
Ошибка среднего	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0007$
Стандартное отклонение	$\pm 0,0023$	$\pm 0,0030$
Кларк для глинистых осадков морей по А.П. Виноградову [2]	0,003	0,0058

Таблица 2

Коэффициенты частной корреляции и факторы, влияющие на распределение металлов в отложениях залива Варангер-фьорд

Металл	Коэффициент	H	L	h	G
Cu	R	66,4	33,4	Незначительная	
	r	-0,51	-0,58	0,32	-0,25
	t	6,70	8,14	3,77	2,94
Ni	R	40,3	39,8	Незначительная	17,1
	r	-0,38	-0,54	0,19	-0,25
	t	4,70	7,17	2,20	2,91

достоверности (t) и вычисленные нами количественные оценки роли каждого из рассмотренных факторов. Значения коэффициентов R приводятся в процентах от суммы совместных влияний, принятых за 100%. Из числа рассмотренных нами факторов наибольшую роль играют глубина моря и расстояние от берега, хотя влияние их на распределение изученных металлов неравнозначно.

По мере удаления от Кольского берега и в меньшей степени при возрастании средней глубины моря снижается содержание никеля в осадках (рис. 2). Меньшую, но осязаемую роль играет и литологический фактор, проявляющийся в тяготении повышенных концентраций никеля к пелитовой фракции.

Картина распределения меди отличается большей сложностью. Вблизи берега концентрация меди, как и следовало ожидать, в целом выше. Максимальные ее количества находятся на минимальных глубинах (рис. 2 и 3). Иными словами, в районе берегового "аномалообразующего" объекта особенности миграции и концентрирования меди несколько отличаются от таковых для элементов с упорядоченным типом распределения [5]. Однако мористее полуострова Рыбачий, где концентрации меди переходят в фоновые, повышенные ее содержания приурочены уже к более глубоким участкам дна, т.е. распределение меди становится тривиальным. В отличие от никеля, при концентрировании меди роль литологического фактора оказывается крайне незначительной.

Вертикальной зональности в распределении металлов по глубине колонки не усматривается, хотя и намечается некоторая ритмичность (см. рис. 3). Отмечены отдельные интервалы, где осадки обогащены обоими металлами — до 0,01% Cu и 0,013% Ni. Возможно, с этими горизонтами связано повышенное содержание органического вещества. Сколько-нибудь заметного

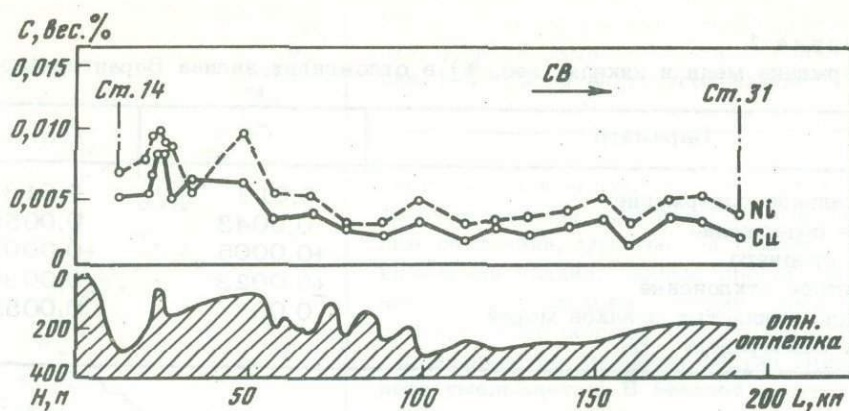


Рис. 2. Распределение средних концентраций меди и никеля в донных отложениях в зависимости от расстояния до побережья Кольского полуострова

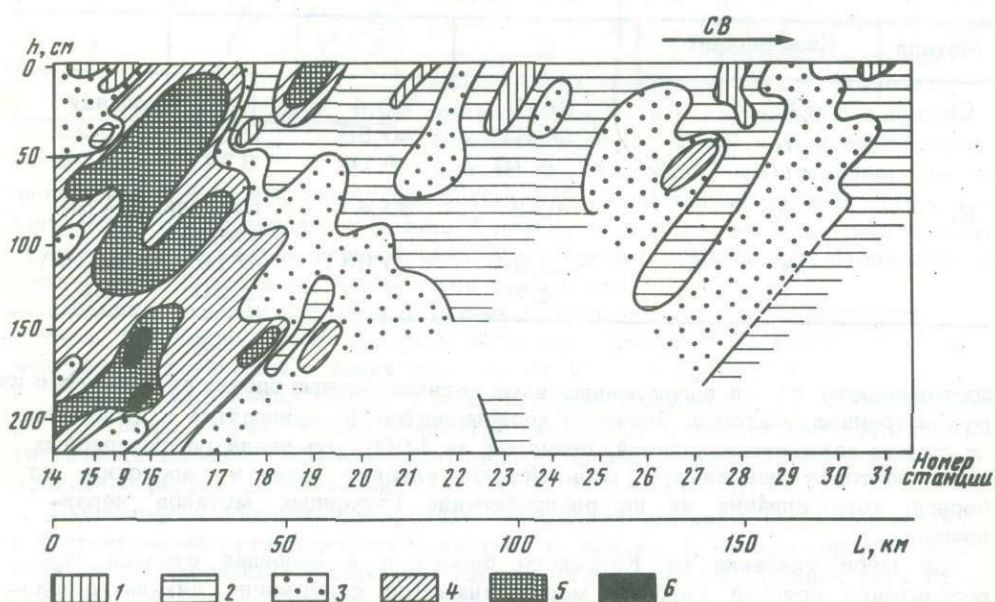


Рис. 3. Распределение меди в вертикальном разрезе донных отложений залива Варангер-фьорд

Концентрации меди, вес %: 1 - менее 0,0015; 2 - от 0,0015 до 0,003; 3 - от 0,003 до 0,0045; 4 - от 0,0045 до 0,006; 5 - от 0,006 до 0,009; 6 - более 0,009

обогащения металлами осадков поверхностного слоя не отмечается, хотя для отложений других акваторий подобное явление установлено [3].

В целом изучение распределения меди и никеля в донных осадках залива Варангер-фьорд показывает, что повышенные (в сравнении с кларковыми) концентрации металлов могут быть отнесены за счет их выноса р. Печенгой. Заметные аномальные концентрации меди и никеля отмечены на расстоянии от берега, превышающем соответственно 55 и 30 км.

В распределении меди и никеля наибольшую роль играют удаление от источника выноса металлов и глубина моря, литологический состав имеет подчиненное значение, а вертикальная зональность в разрезе осадков не установлена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря, ч. III - Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, т. 6. М., Изд-во АН СССР, 1944.
2. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М., "Наука", 1967.
3. Волков И.И. Химические элементы в толще глубоководных осадков Черного моря. - Сб. "Исследования по химии моря". М., "Наука", 1973.
4. Локтионов С.П. Вопросы геохимии меди в современных осадках Баренцева моря. - Геохимический сборник, вып. 5. Изд-во Саратовского ун-та, 1971.
5. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960.
6. Хитров Л.М. Ван Кыонг Хоанг, Холина Ю.Б. Поведение радионуклидов церия, кобальта и меди в океанской воде. - Сб. "Формы элементов и радионуклидов в морской воде". М., "Наука", 1974.
7. Яковлева Т.В. К геохимии донных отложений в южной части Норвежского желоба. - Сб. "Донные отложения и биогеоценозы Баренцева и Белого морей". Апатиты, изд. КФАН СССР, 1974.
8. Яковлева Т.В., Гуревич В.И. Ракушечные отложения Воронки Белого моря. - Сб. "Донные отложения и биогеоценозы Баренцева и Белого морей". Апатиты, изд. КФАН СССР, 1974.

МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА СООТНОШЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ВОСПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И СНАБЖЕНИЯ ЭТОГО ПРОЦЕССА БИОГЕННЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Воспроизводство полноценного растительного органического вещества (ОВ) в слое фотосинтеза морской воды зависит от обеспеченности этого слоя минеральными соединениями биогенных элементов (БЭ). Регенерация БЭ из продуктов распада фитопланктона непосредственно в слое фотосинтеза в какой-то степени обеспечивает этот процесс. Об интенсивности регенерации БЭ непосредственно в слое фотосинтеза можно примерно судить при помощи расчетов, в основу которых положены величины, находимые экспериментально, или определяемые из баланса БЭ в самом водоеме [8-10].

Исходя из уравнений, характеризующих воспроизводство, распад и минерализацию ОВ фитопланктона, можно составить упрощенную модель для расчета соотношений скоростей этих процессов.

Определив относительную величину скорости регенерации минеральных соединений непосредственно в слое фотосинтеза, можно получить количественную характеристику необходимого дополнительного снабжения этого слоя биогенными элементами. Исходную концентрацию ОВ фитопланктона как первичного источника регенерируемых минеральных соединений БЭ для расчетов удобно принимать за 100%. Для поддержания концентрации биомассы фитопланктон должен расти и размножаться со скоростью, близкой к суммарной скорости отмирания организмов данной популяции и выедания их зоопланктоном, т.е. со скоростью, соответствующей средней продолжительности жизни ($t_{п.ж}$) этих организмов в естественных условиях. По данным гидробиологических и гидрохимических исследований [2], среднюю величину продолжительности жизни фитопланктона принимают равной от 1 до 7 дней.

Необходимо учитывать, что в процессе роста фитопланктон расходует для построения новой биомассы только часть из утилизированных БЭ. Избыток потребных фитопланктону БЭ выражается "коэффициентом метаболизма" (K_M). Его величина, по данным В.Г. Богорова [1], Г.Г. Винберга [2] и других, составляет от 1,1-1,4 до 2,0-2,5. Нами принята величина $K_M = 1,5$. Валовая величина первичной продукции, необходимая для поддержания постоянной концентрации биомассы фитопланктона за время, равное средней продолжительности жизни фитопланктона, будет равна концентрации ОВ фитопланктона, умноженной на K_M (что соответствует величине валовой продукции).

Скорость и степень регенерации неорганических соединений БЭ при распаде ОВ фитопланктона зависят от состава ОВ прижизненных продуктов обмена и отмершего планктона, от температуры водной среды и продолжительности жизни организмов фитопланктона. Органическое вещество фитопланктона на 80-95% [3-7] состоит из органических соединений, относительно легко биохимически окисляемых, и на 20-5% из соединений, весьма трудно поддающихся биохимическому окислению.

В результате распада и минерализации лабильного органического вещества (ЛОВ) и происходит в основном регенерация неорганических соединений биогенных элементов непосредственно в слое фотосинтеза. Величину полной регенерации биогенных элементов из лабильных соединений органического вещества можно выразить в процентах от величины биомассы (концентрации ОВ) данной популяции фитопланктона.

Процесс окисления ЛОВ можно рассчитывать как реакцию первого порядка:

$$-d[\text{ЛОВ}]/dt = K_{\text{окисл}}[\text{ЛОВ}] \quad \text{при } T^{\circ}\text{C} \approx \text{const.} \quad (1)$$

Тогда в закрытой системе при начальном условии $[\text{ЛОВ}]|_{t=0} = [\text{ЛОВ}]_{\text{нач}}$

$$\ln \frac{[\text{ЛОВ}]}{[\text{ЛОВ}]_{\text{нач}}} = -K_{\text{окисл}} t \quad (2)$$

или

$$[\text{ЛОВ}] = [\text{ЛОВ}]_{\text{нач}} e^{-K_{\text{окисл}} t} \quad (3)$$

Или, если рассматривать процент окисления [ЛОВ%]

$$d[\text{ЛОВ}]/dt = K_{\text{окисл}}([\text{ЛОВ}]_{\text{полн}} - [\text{ЛОВ\%}]), \quad (4)$$

то при начальном условии $[\text{ЛОВ\%}]|_{t=0} = 0$ получим

$$\ln \frac{[\text{ЛОВ}]_{\text{полн}}}{[\text{ЛОВ}]_{\text{полн}} - [\text{ЛОВ\%}]} = K_{\text{окисл}} t \quad (5)$$

Отсюда, если считать, что константа скорости регенерации $K_{\text{рег}}$ соответствует $K_{\text{окисл}} = K_{\text{БПК}}$, получим

$$[\text{ЛОВ\%}] = [\text{ЛОВ}]_{\text{полн}} (1 - e^{-K_{\text{рег}} t}) \quad (6)$$

Можно использовать $t = t_{\text{п.ж}}$. Константы весьма грубо можно также оценить по экспериментальным данным БПК:

$$K_{\text{реген}} = K_{\text{БПК}} = \frac{1}{t} \ln \frac{\text{БПК}_{t_{\text{дней}}}}{\text{БПК}_{2t_{\text{дней}}} - \text{БПК}_{t_{\text{дней}}}} \quad (7)$$

Часто при расчетах по формулам (2), (5) и (7) используют не натуральные, а десятичные логарифмы, соответственно константы K и K' различаются в 2,303 раза.

Если привести величины к общей единице измерения, то можно считать, что полное окисление соответствует полному биологическому потреблению кислорода и полной регенерации, а также

$$K_{\text{окисл}} = K_{\text{реген}} = K_{\text{БПК}} = K \quad \text{или} \quad K'_{\text{окисл}} = K'_{\text{БПК}} = K'_{\text{реген}} = K'$$

Отсюда полная регенерация $L_{\text{п}}$ может быть оценена для закрытой системы по величине регенерации, достигнутой ко времени t (L_t):

$$L_{\text{п}} = \frac{L_t}{1 - 10^{-K' t}} \quad (8)$$

При повышении температуры воды скорость окисления ОВ (и регенерации БЭ) увеличивается. Температурный коэффициент Вант-Гоффа ($Q_{10^{\circ}}$) скорости биохимических темновых реакций характеризует отношение скорости реакции при $T^{\circ}\text{C}$ к скорости этой же реакции при $(T + 10^{\circ})\text{C}$ и обычно изменяется от 1,5 до 3,0. Принимается, что для скорости биохимического окисления ОВ морского фитопланктона $Q_{10^{\circ}} = 2,2$ ($\approx 2,0$) [3-5].

Следует иметь в виду, что скорости фотохимических (и, вероятно, фото-биохимических) реакций, в отличие от биохимических темновых реакций окисления, мало или практически совсем не зависят от температуры.

Все величины (в процентах) отнесены к исходному количеству ОВ фитопланктона, принятому за 100%. Для упрощения расчетов исходное количество

биомассы фитопланктона (ОВ) можно для небольшого срока расчетов (до 10–20 дней) принять за стационарную величину, уравниваемую воспроизводством.

Если известно, что исходное количество биомассы (ОВ) увеличивается в результате продуктивного фотосинтеза или убывает в результате ослабления фотосинтеза до интенсивности, неуравновешивающей стабильность биомассы, то можно рассчитать поправки в величину требуемого для сохранения стационарности ОВ снабжения биогенными элементами слоя фотосинтеза.

Разницу между количеством БЭ, необходимым для воспроизводства ОВ, и регенерируемым в слое фотосинтеза количеством БЭ, т.е. дополнительное снабжение (ДС) БЭazine, в процентах от исходного ОВ, можно рассчитать для условий природной (т.е. открытой) системы, если использовать уравнение (1) и учесть, как показано выше, что первичная продукция за время $t_{п.ж}$ составляет $[ОВ]K_M$. Отсюда для условия стационарности получим формулу для расчета ДС:

$$ДС = [ОВ]K_M - K[ЛОВ]t_{п.ж} \quad (9)$$

Здесь ДС и $[ЛОВ]$ выражены в % от $[ОВ]$.

Константа скорости окисления ЛОВ фитопланктона K варьирует от 0,005 до 0,1 сутки⁻¹; при приведении соответственно скорости к различным температурам используется коэффициент Q_{10° .

Применяя уравнение (9), можно пользоваться значениями входящих в него величин, приведенными в литературе или установленными в эксперименте, или можно подбирать варианты их соотношений, удовлетворяющие конкретной гидробиохимической обстановке. Подобные расчеты позволяют ориентировочно оценивать значения этих величин и скорости рассмотренных процессов, а также интенсивности переноса веществ вследствие тех гидродинамических процессов в системе, которые не поддаются непосредственному инструментальному измерению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богоров В.Г. О количестве планктона в Тихом океане. — Сб. "Проблемы геохимии". М., "Наука", 1965.
2. Винберг Г.Г. Первичная продукция водоемов. Минск, Изд-во АН БССР, 1960.
3. Скопинцев Б.А. О скорости разложения органического вещества отмершего планктона. — ДАН СССР, т. 58, № 8, 1947.
4. Скопинцев Б.А. Некоторые результаты изучения органического вещества в морских водах применительно к познанию процессов осадкообразования. — Труды совещ. Комис. по осадочным породам. М., Изд-во АН СССР, 1961.
5. Скопинцев Б.А. О биохимическом потреблении кислорода в водах северной части Атлантического океана. — Океанология, т. 2, № 6, 1962.
6. Скопинцев Б.А., Брук Е.С. Исследование окислительных процессов, протекающих в воде при разложении фитопланктона в аэробных условиях. — Микробиология, т. 9, № 6, 1940.
7. Скопинцев Б.А., Брук Е.С. Исследование регенерации соединений азота и фосфора при разложении отмершего фитопланктона. — ДАН СССР, т. 26, № 8, 1940.
8. Федосов М.В. Условия формирования первичных кормовых ресурсов океана. — Труды ВНИРО, т. 57, 1965.
9. Федосов М.В. Формирование химической основы первичной продуктивности морских вод. — Сб. "Химические процессы в морях и океанах". М., "Наука", 1966.
10. Федосов М.В. Теоретические основы формирования биогенной химической базы биопродуктивности вод океанов и морей. — Труды ВНИРО, т. 75, 1972.

ОРГАНИЧЕСКИЙ ФОСФОР В ВОДАХ ИНДИЙСКОГО ОКЕАНА

Изучение органического фосфора является частью чрезвычайно важной проблемы круговорота органического вещества и биогенных элементов в океане. Разработка темы имеет как теоретическое, так и прикладное значение — выявление высокопродуктивных районов, особенно принимая во внимание тот факт, что органический фосфор в водах Индийского океана является наиболее изученным элементом органического вещества. Поскольку данных по органическому углероду и азоту чрезвычайно мало, на основе выявленных закономерностей по распределению и трансформации органического фосфора можно косвенно судить и о распределении и трансформации органического вещества в водах Индийского океана.

В работе используются первичные материалы исследований научных экспедиций главным образом Австралии, США и Англии¹, включающих 450 океанографических станций и в общей сложности около 9 тыс. анализов на валовой фосфор и столько же на минеральный. Органический фосфор рассчитывался, как это принято, по разности. Таким образом учитывался суммарный органический фосфор, включающий растворенную и взвешенную форму. По литературным данным, доля взвешенной фракции органического фосфора даже в фотическом слое невелика и составляет, как правило, не более 10–30% даже в высокопродуктивных районах океана — Аравийском море и Бенгальском заливе [24, 25]. И только Речфордом [26, 27] на станциях между Явой и Северо-Западной Австралией обнаружено до 40–100% взвешенного органического фосфора в фотическом слое и до 40–60% в глубинном максимуме (4 тыс. м). По А.П. Лисицину [5], в верхнем слое субтропической и тропической зоны Индийского океана содержание взвешенного фосфора, связанного с органическим веществом, составляет 0,02–0,07 мкг-ат/л, а к югу от зоны субтропической конвергенции содержание фосфора во взвеси около 0,05 мкг-ат/л. Учитывая средневзвешенную концентрацию суммарного органического фосфора в поверхностном слое зоны тропиков и субтропиков — 0,24 мкг-ат/л, доля взвешенной фракции органического фосфора, согласно данным А.П. Лисицина, также составит порядка 10–30%.

Таким образом, взвешенная фракция органического фосфора составляет даже в поверхностном слое океана 10–30% от суммарного органического фосфора, 70–90% приходится на долю растворенного.

В толще океанских вод, где содержание общего органического фосфора очень мало, в основном $\ll 0,1$ мкг-ат/л, доля взвешенной фракции, очевидно, совершенно ничтожна и практически, на основе имеющихся данных, на настоящем этапе не поддается учету.

Количество публикаций, посвященных органическому фосфору, невелико. Исследования органического фосфора в Индийском океане ограничиваются данными Мак-Гилла [24], включающими сведения по P_{org} в Аравийском море,

¹ Интеркалибрационные тесты по методике определения фосфора, проведенные исследователями Австралии, США, Англии и СССР, не показывают методических расхождений.

северо-западной части Индийского океана, прилегающей к Африке и Бенгальскому заливу (без карт); некоторыми данными о фракциях взвешенного и растворенного органического фосфора для района Бенгальского залива [25]; порта Ново и эстуария Велар [22]. Речфорд [26] описывает результаты исследований органического фосфора в водах юго-восточной части Индийского океана, в основном в водах, прилегающих к Австралии. Научного обобщения всех имеющихся материалов по органическому фосфору для всей исследованной акватории Индийского океана не производилось. Южнее зоны субтропической конвергенции (40° ю.ш.) исследования органического фосфора практически не проводились (имеются лишь результаты единичных анализов).

Настоящая работа является первым обобщением всех первичных материалов по органическому фосфору, впервые построены карты органического фосфора для всей акватории севернее 40° ю.ш. и оценены запасы органического фосфора для водной массы этой акватории.

Соединения фосфора имеют большое значение для жизнедеятельности гидробионтов. В растениях фосфор встречается в различных соединениях, таких, как фитин, фосфолипиды, нуклеиновые кислоты и нуклеопротеиды, фосфорилированные сахара, коэнзимы, а в вакуолях клетки и в виде ортофосфатов. Фосфор в виде нуклеопротеидов входит в состав ядра клеток, поэтому недостаток его может привести к задержке роста и деления клеток. Соединения фосфора регулируют важнейшие жизненные процессы — дыхание, фотосинтез, обмен веществ [4].

Источником фосфора для фитопланктона служат преимущественно наиболее легко усваиваемые ионы ортофосфорной кислоты. Фитопланктонные организмы, как показали экспериментальные исследования работы, наряду с минеральным фосфором способны усваивать также некоторые фосфорорганические соединения (глицерофосфат, адениловую, гуаниновую, цитридиновую кислоты и др.) [19]. Но в природных условиях в океане маловероятно, чтобы органические соединения фосфора имели сколько-нибудь существенное значение в питании фитопланктона, поскольку в фотическом слое океана, как правило, имеется относительный избыток минеральных соединений фосфора над минеральными соединениями азота [11] вследствие вдвое более замедленной регенерации азота по сравнению с фосфором [9]. Препятствием для усвоения фитопланктоном органических соединений азота служат крупные молекулы. Поэтому в фотическом слое, за исключением высоких широт и зон интенсивного подъема глубинных вод в низких широтах, соотношение $N_{\text{мин}}/P_{\text{мин}} < 16$ (в атомной форме), а $N_{\text{орг}}/P_{\text{орг}} > 16$, в то время как в "нормальных" океанских водах и в неголодающем фитопланктоне величина отношения N/P близка к 16. Таким образом, наличие минеральных соединений азота в фотическом слое, очевидно, определяет и потребности фитопланктона в фосфоре, ибо при определенной степени азотного голодания потребление фосфора прекращается независимо от его концентрации.

Количественное значение органического фосфора в водной массе океана невелико. Для исследованной акватории Индийского океана (к северу от 40° ю.ш.) на долю органического фосфора, по нашим расчетам, приходится около 5%, в то время как на долю фосфора минеральных соединений — 95%. Тем не менее без изучения органического фосфора невозможно познать в количественном выражении цикл фосфора в океане, роль гидробиологических процессов в нем. В поверхностной структурной зоне океана в результате гидробиологических и биохимических процессов соотношение органического и минерального фосфора резко сдвинуто по сравнению с глубинными водами. В 500-метровой поверхностной толще вод доля органического фосфора повышается в среднем для зоны тропиков и субтропиков до 13%. В поверхностном 100-метровом слое океана, где процессы, связанные с жизнедеятельностью фитопланктона, протекают наиболее интенсивно, доля органического фосфора возрастает в среднем до 38%, а в слое интенсивного фотосинтеза (0–50 м) достигает 50% от валового фосфора.

Таким образом, соотношение органической и минеральной форм фосфора в пределах тропосферы и субтропосферы океана быстро изменяется с глубиной;

Таблица 1

Корреляционный анализ связи изменения концентрации органического и минерального фосфора по вертикали

Широтная зона	Северное полушарие		Южное полушарие	
	r	P	r	P
0-5°	-0,82	< 0,001	-0,63	< 0,001
5-10°	-0,92	< 0,001	-0,51	< 0,001
10-15°	-0,84	< 0,001	-0,61	< 0,001
15-20°	-0,99	< 0,001	-0,32	< 0,01
20-25°	-0,80	< 0,001	-0,21	< 0,01
25-30°			-0,43	< 0,01
30-35°			-0,38	< 0,01
35-40°			-0,58	< 0,01
40-45°			-0,73	< 0,001

Примечание. P - уровень значимости.

в стратосфере океана изменения соотношения $P_{\text{орг}}/P_{\text{мин}}$ (при низких концентрациях $P_{\text{орг}}$, близких к пределам точности метода анализа) незначительны и лишь несколько варьируют в водных массах разного генезиса.

В результате корреляционного анализа установлена статистически достоверная отрицательная корреляция в распределении органического и минерального фосфора по глубинам Индийского океана (табл. 1). Наиболее жесткая отрицательная связь, приближающаяся к функциональной, отмечена для высокопродуктивных районов с повышенным содержанием органического фосфора в поверхностном слое. В малопродуктивной области субтропического антициклонального круговорота (САК), поверхностные воды которой отличаются пониженными концентрациями $P_{\text{орг}}$, коэффициент корреляции также понижен, особенно в наиболее бедной органическим веществом центральной части. Но в продуктивных водах на периферии САК значения коэффициентов корреляции высокие, приближающиеся к -1.

В таблице 1 приведены осредненные значения коэффициентов корреляции по 5-градусным широтным зонам. Вариабельность коэффициентов корреляции (изменения по вертикали органической и минеральной форм фосфора в пределах 5-градусных квадратов и по отдельным станциям), незначительная в высокопродуктивных северной и северо-западной частях океана, также возрастает в малопродуктивной зоне САК. В водах, прилегающих к Австралии, материалы позволили рассчитать сезонные коэффициенты корреляции, значения которых повсюду оказались более высокими для летнего периода, что, по-видимому, объясняется более высоким содержанием органического фосфора.

Более жесткая корреляционная связь изменения $P_{\text{орг}}/P_{\text{мин}}$ по вертикали к северу от экватора обусловлена также спецификой промежуточной, глубинной и придонной водных масс, расположенных к северу и югу от экваториальной промежуточной зоны (об этом будет сказано ниже).

Основное внимание в работе уделено поверхностной структурной зоне океана, поскольку значительные концентрации органического фосфора сосредоточены именно в ней и здесь же в основном протекают процессы, связанные с его трансформацией. В стратосфере океана содержание органического фосфора, как правило, так незначительно, что в лучшем случае приближается к пределам точности метода анализа. Возможно, поэтому данные по содержанию $P_{\text{орг}}$ в водах стратосферы океана, приводимые разными авторами, нередко весьма противоречивы и варьируют от десятых долей микрограмм-атом на литр до нулевых значений.

Таблица 2

Относительное послонное распределение $P_{орг}$ (в % от содержания фосфора в Индийского океана

Слой, м	Северное полушарие					Южное полушарие	
	>20°	20°-15°	15°-10°	10°-5°	5°-0°	0°-5°	5°-10°
0-25	25	26	34	34	29	26	27
25-50	32	27	27	30	30	27	26
50-75	30	22	22	20	23	26	25
75-100	13	25	17	16	18	21	22
0-100	48	38	40	43	39	31	31
100-200	17	24	21	19	20	17	19
200-300	18	12	15	17	17	19	17
300-400	7	14	14	12	13	15	16
400-500	10	12	10	9	11	18	17

Точность колориметрического метода определения фосфора - $\pm 10\%$ для концентрации $< 0,5$ мкг-ат/л и $\pm 5\%$ при более высоких; при концентрации общего фосфора в глубинных водах порядка 2-3 мкг-ат/л ошибка составит около $(\pm 0,10) - (\pm 0,15)$ мкг-ат/л. Вся ошибка при расчете $P_{орг}$ по разности придется на органический фосфор, а при его концентрации в глубинных водах порядка 0,01-0,10 мкг-ат/л ошибка составит $(\pm 100) - (\pm 1500)\%$. Тем более что допустимая ошибка метода $(\pm 10) - (\pm 5)\%$ может быть удвоена при совпадении ее знаков в определениях $P_{вал}$ и фосфатов.

Таким образом, сколько-нибудь серьезно можно рассматривать единичные данные концентрации органического фосфора, только не выходящие за пределы ошибки метода, т.е. для глубинных вод не менее 0,10-0,15 мкг-ат/л, в то время как средняя концентрация $P_{орг}$ в толще океанских вод $\ll 0,10$ мкг-ат/л, т.е. меньше допустимой ошибки метода.

Следует иметь в виду и возможность "мышьяковой" ошибки. Для океанских вод с pH 8,0 и выше As находится в основном в высшей валентности [1,14]. Пятивалентный As дает с церулеомолибдатным реактивом такое же окрашивание, как и фосфаты [12]. В этом случае при восстановлении пятивалентного As до трехвалентного в анализе $P_{вал}$ (не дающего окраску с церулеомолибдатным реактивом) и в отсутствие этой процедуры при анализе фосфатов содержание органического фосфора должно оказаться заниженным на величину, эквивалентную концентрации мышьяка, т.е. порядка 0,006-0,06 мкг-ат/л [14, 21]. Об этом свидетельствуют и последние методические исследования [20].

Средние показатели $P_{орг}$ для глубинных вод, полученные на основе значительных материалов одной экспедиции, более репрезентативны, поскольку ошибка среднего $\sigma_{\bar{x}} = \sigma/\sqrt{n}$, где n - число измерений.

Принимая во внимание сказанное выше для вод стратосферы Индийского океана, мы ограничимся анализом характеристик органического фосфора различных водных масс в сравнительном аспекте.

Поверхностная структурная зона. Наиболее высокими концентрациями органического фосфора и наиболее низкими минерального и валового, а также наибольшей изменчивостью этих факторов по акватории океана и вертикали отличаются воды поверхностной структурной зоны. Распределение по акватории океана, характер изменения концентрации органического и минерального фосфора с глубиной и их соотношений в пределах поверхностной структурной зоны определяются в конечном счете особенностями климатических зон и

слоях 0-100 и 0-500 м) в поверхностной структурной зоне

Южное полушарие						В среднем для аква- тории, %
10°-15°	15°-20°	20°-25°	25°-30°	30°-35°	35°-40°	
26	26	25	27	27	28	28
26	25	25	26	25	27	27
25	24	25	25	25	24	24
23	25	25	22	23	21	21
30	24	25	26	29	41	34
23	18	23	21	20	26	21
16	17	20	19	16	17	17
15	20	17	18	16	10	14
16	21	15	16	19	6	14

геострофической циркуляции, которые в свою очередь определяют продуктивность фитопланктона, интенсивность ассимиляции $P_{\text{мин}}$ и синтез органического, скорости и глубины протекания процесса регенерации.

В пределах поверхностной структурной зоны океана органический фосфор по вертикали распределен очень неравномерно (табл. 2).

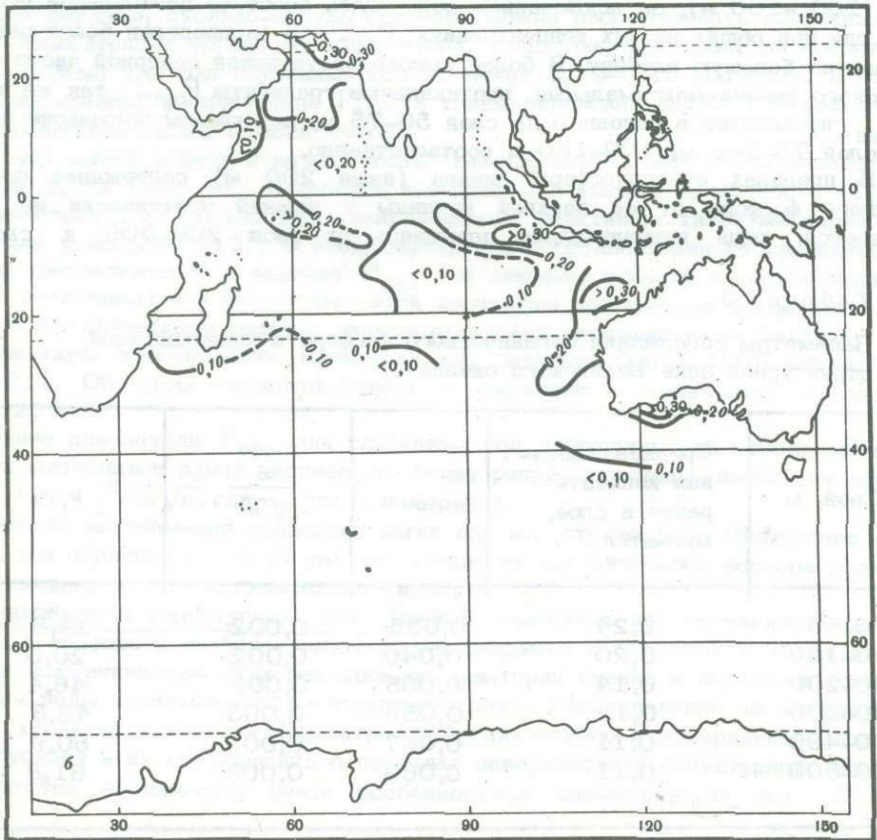
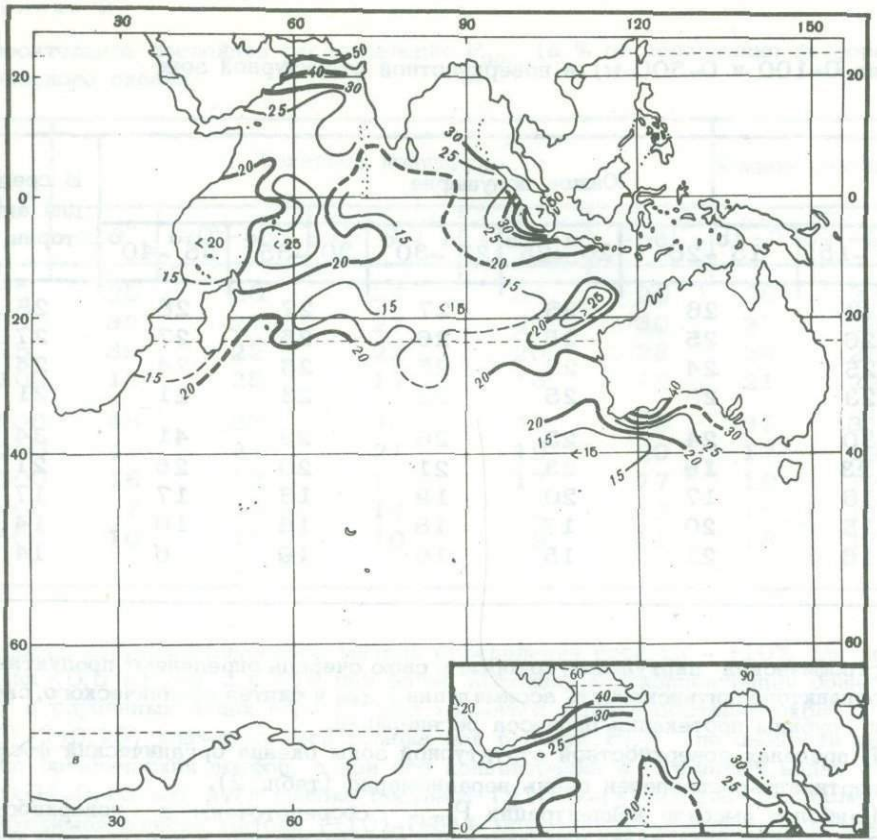
Наиболее высокие концентрации $P_{\text{орг}}$ сосредоточены в поверхностном 100-метровом слое, резко снижается его содержание уже в нижнем слое тропосферы (100-200 м), за исключением зоны САК, особенно центральной ее части, где при общих низких концентрациях $P_{\text{орг}}$ он распределен более равномерно на большую глубину. В более высокопродуктивной северной части Индийского океана максимальные вертикальные градиенты $P_{\text{орг}}$, так же как и $P_{\text{мин}}$, приходятся в основном на слой 50-75 м, а в южном полушарии и САК-на слой 75-100 м, 100-150 м соответственно.

В пределах субтропосферы океана (ниже 200 м) содержание органического фосфора от ее верхней границы к нижней практически не изменяется, лишь незначительно понижаясь от слоя 200-300 к слою

Таблица 3

Параметры содержания органического фосфора в поверхностной структурной зоне Индийского океана

Слой, м	Средневзвешенная концентрация в слое, мкг-ат/л	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	V, %
0-50	0,24	0,035	0,002	14,6
0-100	0,20	0,040	0,002	20,0
100-200	0,14	0,065	0,003	46,4
200-300	0,12	0,058	0,003	48,3
300-400	0,11	0,067	0,003	60,9
400-500	0,11	0,068	0,003	61,8



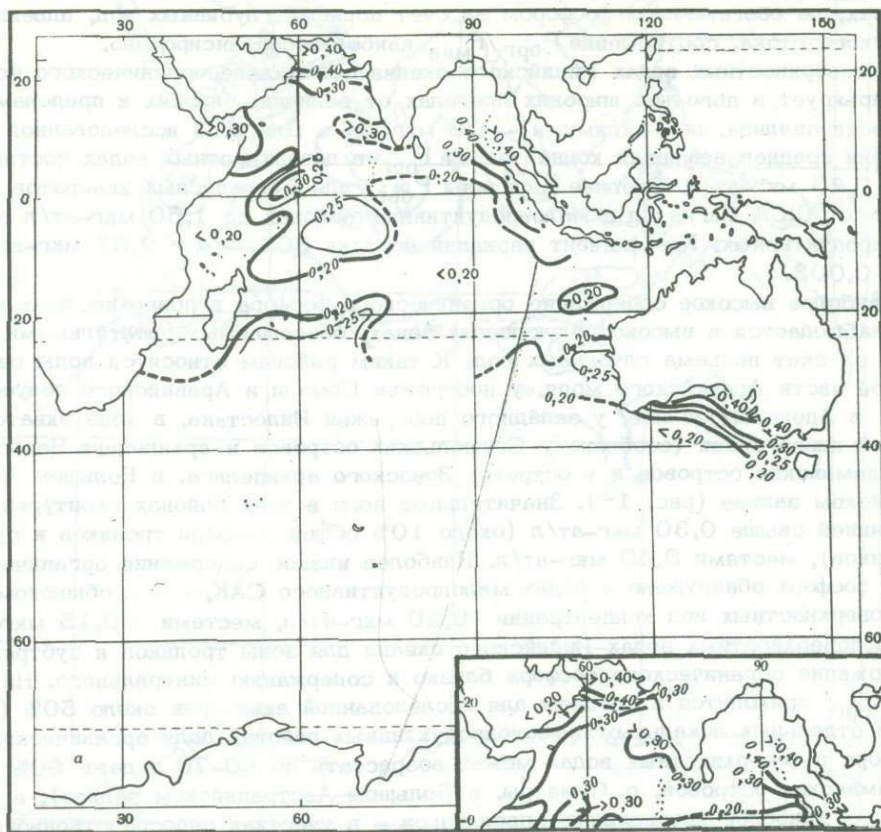


Рис. 1. Распределение $P_{\text{орг}}$ в водах поверхностной структурной зоны Индийского океана (на врезках период северо-восточного муссона)

а - на поверхности, мкг-ат P/л; б - на горизонте 100 м, мкг-ат P/л; в - в поверхностном слое 0-100 м, мкг-ат P/м²

300-400 м, вероятно, за счет продолжающегося окисления крупных организмов, не успевших разложиться в верхних слоях (табл. 3).

Для исследованной акватории в целом в пределах поверхностной структурной зоны (см. табл. 2) около 35% содержания $P_{\text{орг}}$ приходится на слой 0-100 м, 20% - на слой 100-200 м, 17% - на слой 200-300 м и по 14% - на слой 300-400 и 400-500 м.

Основной запас органического фосфора приходится на тропосферу океана, и основные процессы трансформации фосфора, связанные с гидробиологическими процессами, протекают в этих водах, поэтому необходимо остановиться на них более детально.

Для исследованной акватории, к северу от 40° ю.ш., включающей тропики и субтропики, где вегетационный период является практически круглогодичным, установлена положительная связь содержания органического фосфора в поверхностном слое от величин первичной продуктивности. Связь среднезональных величин этих факторов выражена коэффициентом корреляции $r = 0,67$ (уровень значимости $P < 0,01$).

Связь факторов среднезональных величин содержания в поверхностном слое $P_{\text{орг}}/P_{\text{мин}}$ выражена коэффициентом корреляции $r = 0,73$ ($P < 0,01$). Связь этих факторов находится в зависимости от уровня сбалансированности процессов: поступления $P_{\text{мин}}$ в поверхностный слой извне и соотношения скоростей ассимиляции и регенерации фосфора. В слое эффективного фотосинтеза, в

районах, не обогащаемых фосфором за счет подъема глубинных вод, адвекции и речного стока, соотношение $P_{\text{орг}}/P_{\text{мин}}$ наиболее сбалансировано.

В поверхностных водах Индийского океана содержание органического фосфора варьирует в довольно широких пределах от величин, близких к пределам точности анализа, до максимума — 1,8 мкг-ат/л. Для всей исследованной акватории средневзвешенная концентрация $P_{\text{орг}}$ в поверхностных водах составляет 0,23 мкг-ат/л. Средние величины $P_{\text{орг}}$ для 5-градусных квадратов варьируют от 0,04 мкг-ат/л в малопродуктивных районах до 1,50 мкг-ат/л в высокопродуктивных. Коэффициент вариации порядка 30%, $\sigma = 0,07$ мкг-ат/л, $\sigma_{\bar{x}} = 0,003$.

Наиболее высокое содержание органического фосфора в поверхностных водах наблюдается в высокопродуктивных зонах, обогащаемых питательными солями за счет подъема глубинных вод. К таким районам относятся воды северной части Аравийского моря, у побережья Сомали и Аравийского полуострова, в Аденском заливе, у западного побережья Индостана, в зоне экваториальной дивергенции (особенно у Сейшельских островов и архипелага Чагос), у Андаманских островов и у островов Зондского архипелага, в Большом Австралийском заливе (рис. 1²). Значительные поля в этих районах оконтурены изолинией свыше 0,30 мкг-ат/л (около 10% общей площади тропиков и субтропиков), местами 0,40 мкг-ат/л. Наиболее низкое содержание органического фосфора обнаружено в водах малопродуктивного САК, где в обширном поле поверхностных вод концентрации $< 0,20$ мкг-ат/л, местами $< 0,15$ мкг-ат/л.

В поверхностных водах Индийского океана для зоны тропиков и субтропиков содержание органического фосфора близко к содержанию минерального. На долю $P_{\text{орг}}$ приходится в среднем для исследованной акватории около 50% (рис. 2). Но в отдельных локальных высокопродуктивных районах доля органического фосфора в поверхностных водах может возрасти до 60–70 и даже 90% (у Андаманских островов, о. Суматры, в Большом Австралийском заливе); а в районах наиболее интенсивных апвеллингов — в участках непосредственного выхода глубинных вод к поверхности — может уменьшаться ниже 20% (до 10–15% у побережья Аравии и у о. Сокотра). Этими обстоятельствами и объясняется отсутствие функциональной связи $P_{\text{орг}}/P_{\text{мин}}$ в поверхностных водах, хотя наличие довольно жесткой положительной связи среднезональных характеристик статистически достоверно ($r = 0,73$; $P < 0,01$). Этой же причиной вызвано ослабление корреляционной связи факторов $P_{\text{орг}}/P_{\text{мин}}$ для более дробных площадных величин — 5-градусных квадратов ($r = 0,30$; $P < 0,01$).

В северной части Индийского океана, подверженной переменной деятельности муссонов, происходит сезонное перемещение полей высоких и низких концентраций органического фосфора, обусловленное сезонными перемещениями зон подъема глубинных вод, и соответственно высокопродуктивных районов, обогащаемых питательными солями.

На сезонных картах $P_{\text{орг}}$ в поверхностных водах из-за недостаточной обеспеченности сезонными материалами эти изменения отражены недостаточно четко. Но в целом концентрация $P_{\text{орг}}$ в северной части Индийского океана в период летнего муссона, вследствие большей силы его воздействия и большей динамической активности вод по сравнению с периодом зимнего муссона, более высокая (для Аравийского моря примерно в 1,5 раза). Сезонные изменения полей минеральных форм биогенных элементов и их связи с первичной продукцией подробно описаны и представлены на картах ранее [7, 8, 10]. Характер сезонных перемещений полей высоких и низких концентраций $P_{\text{орг}}$ идентичен сезонному перемещению аналогичных полей $P_{\text{мин}}$ и продуктивности.

Средневзвешенные концентрации органического фосфора в 100-метровом поверхностном слое составляют в среднем для исследованной акватории 0,20 мкг-ат/л, на поверхности океана — 0,23 мкг-ат/л. Близкие величины средних значений концентрации $P_{\text{орг}}$ на поверхности океана и для 100-

² На врезках (рис. 1, а, в) представлен период летнего муссона; для построения карт периода зимнего муссона недостаточно данных.

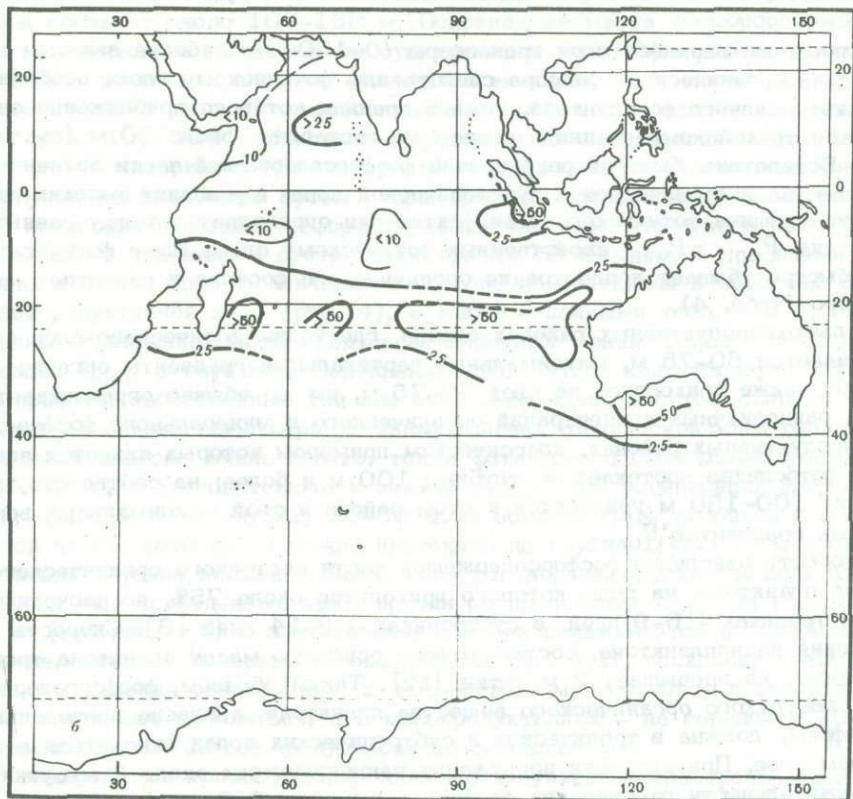
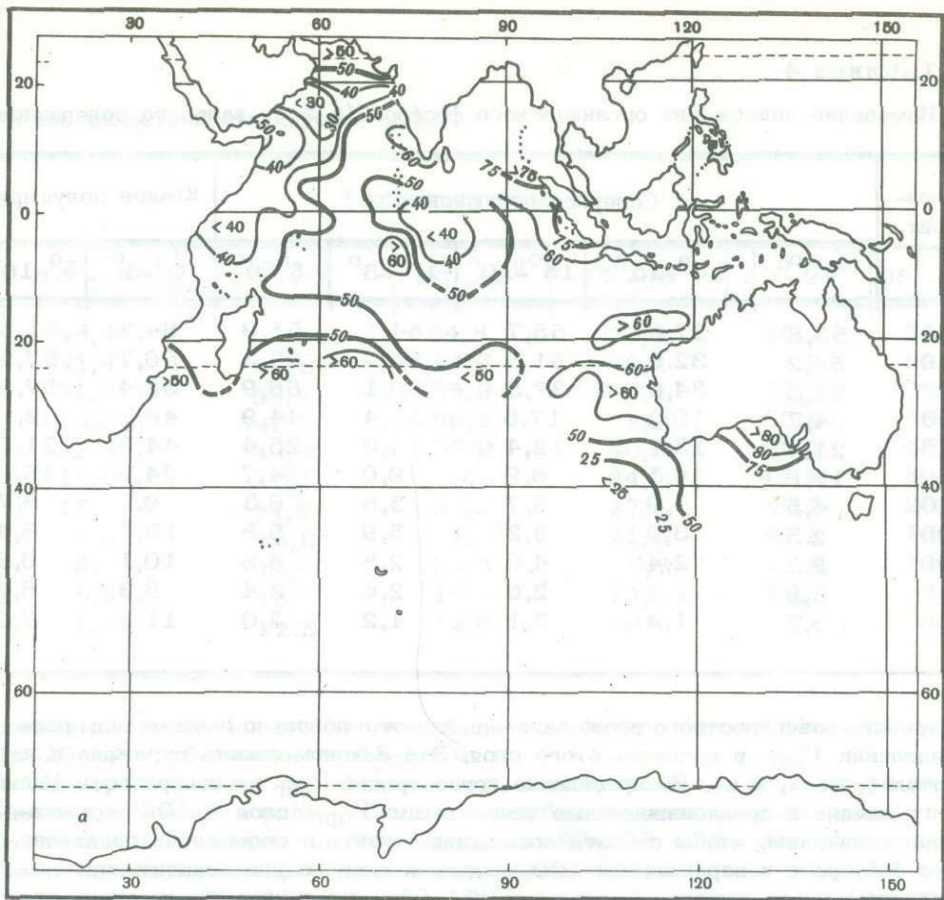


Рис. 2. Содержание $P_{орг}$ в процентах от $P_{вал}$
 а - на поверхности, б - на горизонте 100 м

Таблица 4

Изменение содержания органического фосфора (в % от валового содержания)

Горизонт, м	Северное полушарие					Южное полушарие	
	20°	20°-15°	15°-10°	10°-5°	5°-0°	0°-5°	5°-10°
0	53,8	37,6	55,7	54,1	52,9	54,2	51,3
10	56,2	32,9	51,8	54,7	53,3	56,7	57,9
25	55,0	34,0	37,5	56,1	56,9	58,4	57,5
50	54,7	19,2	17,5	31,4	44,9	49,1	42,6
75	21,4	13,1	12,4	14,0	25,4	44,3	31,9
100	12,8	16,1	6,9	9,0	14,7	24,2	15,8
150	4,5	4,9	6,7	3,8	6,3	9,5	8,7
200	2,5	3,9	3,2	5,9	5,8	13,7	8,4
300	2,2	2,4	4,0	2,8	4,8	10,1	6,6
400	3,9	2,0	2,6	2,6	2,4	8,3	6,2
500	3,7	1,4	2,1	1,2	3,0	11,3	7,0

метрового поверхностного слоя свидетельствуют о довольно равномерном распределении $P_{орг}$ в пределах этого слоя. Эта закономерность отражена и на картах (рис. 1, а, в). Распределение концентраций $P_{орг}$ на поверхности Индийского океана и средневзвешенные концентрации $P_{орг}$ слоя 0-100 м достаточно идентичны, чтобы считать возможным судить о содержании органического фосфора в поверхностном 100-метровом слое по его концентрациям на поверхности, что имеет немаловажное значение при трудоемкости анализов $P_{вал}$.

В пределах верхнего слоя тропосферы (0-100 м) наиболее высокие концентрации органического фосфора свойственны фотическому слою, особенно слою интенсивного фотосинтеза, нижняя граница которого приблизительно определяется точкой компенсации и в среднем составляет около 50 м (см. табл. 2 и 3). Вследствие быстрой регенерации фосфорсодержащей части органического вещества в тропической и субтропической зонах в условиях высоких температур толщина фотического слоя фактически определяет и толщу равных концентраций $P_{орг}$ и $P_{мин}$ свойственных фотическому слою. Ниже фотического слоя быстро убывает концентрация органического фосфора и нарастает минерального (табл. 4).

В высокопродуктивных районах океана, где толща фотического слоя ограничивается 50-75 м, максимальные вертикальные градиенты органического фосфора также приходятся на слой 50-75 м, им же обычно ограничивается и толща равнозначных концентраций органического и минерального фосфора. В малопродуктивных районах, классическим примером которых является зона САК, фотосинтез протекает до глубины 100 м и более; на соответствующую глубину 100-150 м приходится в этом районе и слой максимальных вертикальных градиентов $P_{орг}$.

Скорость окисления фосфорсодержащей части нестойкого органического вещества планктона, на долю которого приходится около 75%, по расчетным данным в тропиках - 6-9 дней, в субтропиках - 8-14 дней [9]. Скорость же опускания наннопланктона, составляющего основную массу планктона тропических морей, не превышает 2 м/сутки [12]. Таким образом, фосфорсодержащая часть нестойкого органического вещества планктона, согласно приведенным выше цифрам, должна в тропических и субтропических водах окисляться в поверхностном слое. При скорости погружения наннопланктона около 2 м/сутки и продолжительности регенерации фосфора в тропиках 6-9 дней, в субтропиках 8-14 дней рубеж завершения регенерации этой части органического вещества

Южное полушарие

10°-15°	15°-20°	20°-25°	25°-30°	30°-35°	35°-40°
48,4	52,6	54,8	55,6	68,7	51,2
51,4	52,8	54,6	56,2	73,5	52,3
51,4	55,3	55,9	53,1	71,4	52,3
45,0	45,0	56,2	52,9	63,8	48,8
33,3	38,8	55,9	40,5	66,1	40,0
18,9	31,2	50,0	34,2	47,9	34,1
13,1	14,6	37,2	27,4	46,2	25,9
8,5	14,9	31,2	21,0	42,3	14,8
5,6	13,6	23,3	16,7	21,9	11,8
6,3	15,5	14,5	12,5	21,7	2,4
5,1	12,5	12,0	10,4	20,2	4,0

должен располагаться глубже нижней границы фотического слоя в тропиках на 10-20 м, в субтропиках на 15-30 м.

При средней толще фотического слоя, определенной для тропической зоны Индийского океана порядка 75 м [8], глубина указанного выше рубежа должна составить в среднем для тропиков около 90-100 м. В субтропической зоне при средней толще фотического слоя (установленного по глубине 1%-ной освещенности - 85 м) порядка 90-100 м глубина завершения регенерации фосфора составит около 100-130 м. Основная же масса фосфорсодержащей части органического вещества, продуцируемая в слое эффективного фотосинтеза (выше точки компенсации) должна регенерировать к нижней границе фотосинтетического слоя. Плавное понижение в общем уже низких концентраций $P_{орг}$ глубже 100-150 м объясняется продолжающимся окислением крупных частиц органической материи, не успевших разложиться в лежащих выше слоях (рис. 3).

Полученные расчетным путем цифры средней глубины завершения регенерации легкоокисляющейся фосфорсодержащей части органического вещества фитопланктона в тропиках и субтропиках хорошо согласуются с графиками изменения концентрации органического фосфора по вертикали в пределах поверхностной структурной зоны (рис. 4), а также с данными табл. 2 и 4, где представлены осредненные по 5-градусным широтным зонам данные изменения концентраций $P_{орг}$ с глубиной. Осредненные показатели характеризуют общие закономерности, свойственные той или иной зоне. Вместе с тем следует помнить, что в наиболее высокопродуктивных районах тропической зоны, где светопоглощение взвесью очень велико, толща фотического слоя может уменьшаться до 25-50 м, а следовательно, и нижний рубеж слоя регенерации фосфора, очевидно, приходится на глубину 30-60 м. В области САК, особенно в его центральной части, фотосинтез может протекать до глубин 100-130 м и соответственно глубина нижней границы слоя регенерации опускается до 130-160 м.

Вследствие приведенных выше причин распределение $P_{орг}$ на горизонте 100 м (см. рис. 1,б) в значительной степени сглаживается по сравнению с распределением на поверхности океана (см. рис. 1,а), поскольку в высокопродуктивных районах океана $P_{орг}$ к 100-метровому горизонту в значительной степени успевает окислиться, а в малопродуктивных - на горизонте 100 м еще продолжается слабое продуцирование фитопланктона.

В нижнем слое тропосферы, а особенно в субтропосфере тропической и субтропической зоны Индийского океана содержание органического фосфора еще более выравнивается по акватории.

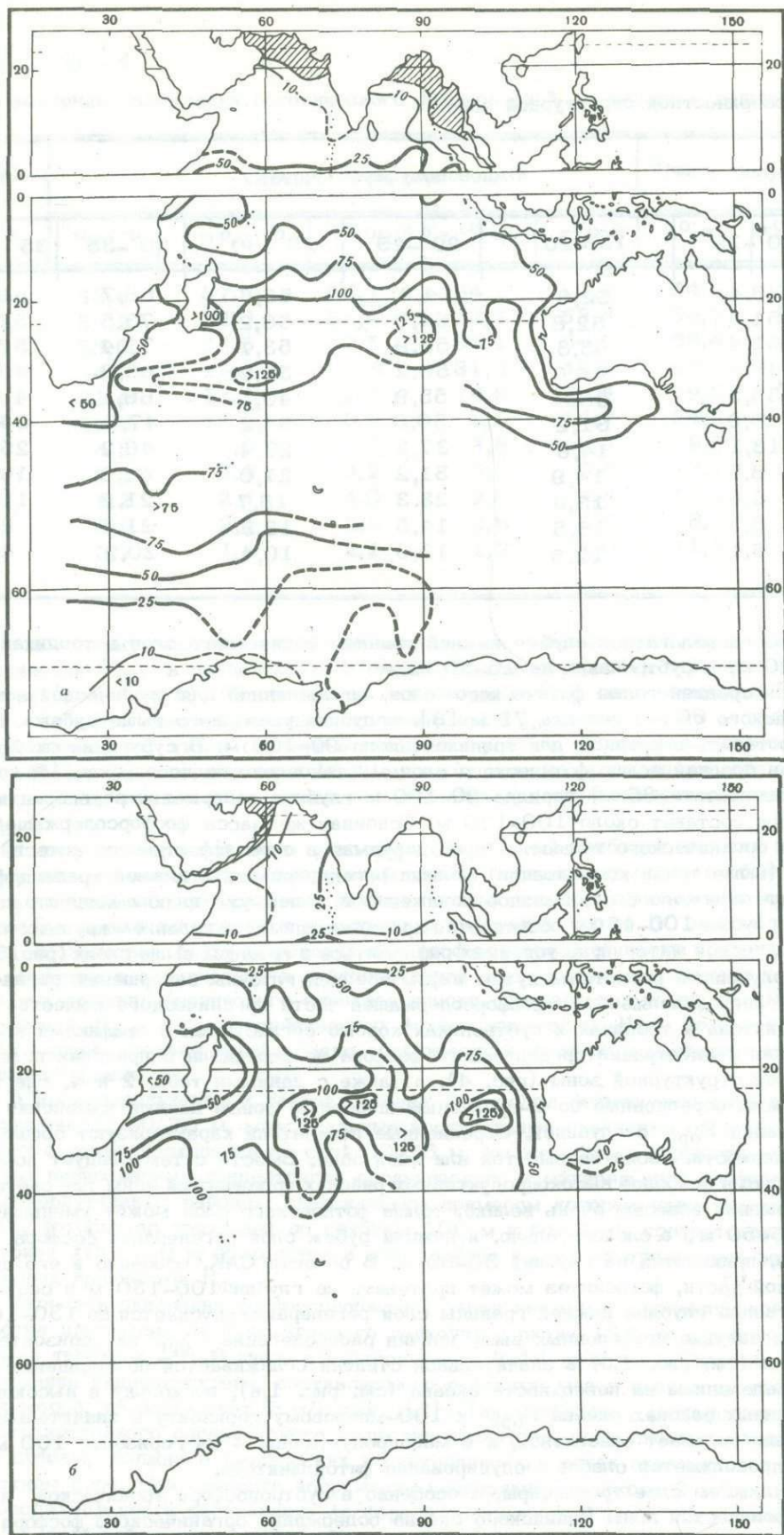


Рис. 3. Глубина расположения точки компенсации, м
 а - зима северного полушария; б - лето северного полушария

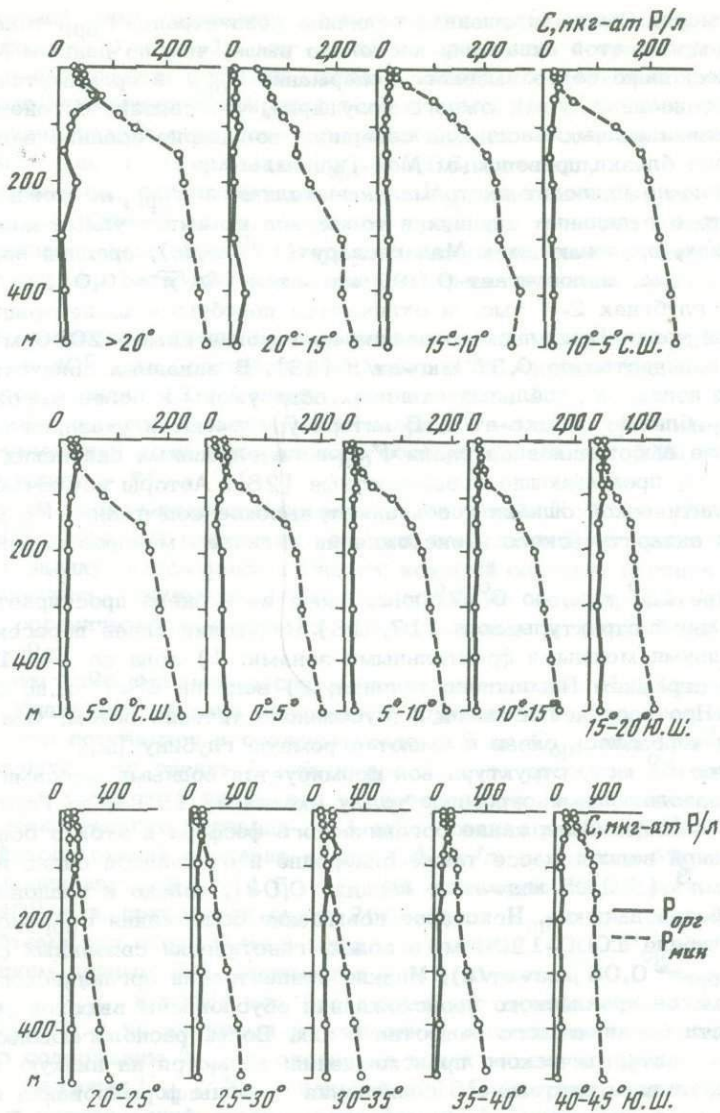


Рис. 4. Изменение концентраций $P_{орг}$ и $P_{мин}$ по вертикали в пределах поверхностной структурной зоны

Нижняя граница поверхностной структурной зоны характеризуется низкими концентрациями органического фосфора, составляющими в среднем около 0,10 мкг-ат/л, на значительной части акватории близкими к пределам точности анализа.

Стратосфера океана. По материалам экспедиции ("Atlantis-II", 1963) [24] для Аравийского моря и западной части Индийского океана средняя концентрация $P_{орг}$ в верхнем 1000-метровом слое - около 0,15 мкг-ат/л (средние по зонам варьируют от 0,10 до 0,18 мкг-ат/л), в толще вод ниже 1000 м - около 0,03 мкг-ат/л (среднезональные величины варьируют от 0,002 до 0,08 мкг-ат/л). По нашим расчетам для всей акватории Индийского океана севернее 40° ю.ш. средняя концентрация $P_{орг}$ в верхних 1000 м около 0,13 мкг-ат/л, что объясняется включением малопродуктивной области САК. Вариации среднезональных величин в этом слое подобны данным Мак-Гилла и составляют 0,08-0,18 мкг-ат/л с максимум в северной части Ара-

вийского моря. Средневзвешенная величина концентрации $P_{орг}$ толщи вод глубже 1000 м для этой акватории несколько выше, чем по данным Мак-Гилла, за счет несколько более высокого содержания $P_{орг}$ в промежуточных, глубинных и придонных водах южного полушария, что связано с генетическими особенностями водных масс. Для северного полушария средние величины $P_{орг}$ в толще вод близки приводимым Мак-Гиллом.

Мак-Гилл не приводит экстремальные величины $P_{орг}$, но можно предполагать, что в отдельных случаях в толще вод их амплитуда довольно велика; так, в водах, прилегающих к Мадагаскару (17° ю.ш.), средняя величина $P_{орг}$ в слое 1-2 тыс. м достигает 0,097 мкг-ат/л ($S/\sqrt{n} = 0,025$). Воды в этой зоне и на глубинах 2-4 тыс. м отличаются подобными концентрациями $P_{орг}$. В северной части Бенгальского залива на глубине свыше 2000 м обнаружен $P_{орг}$ в количестве до 0,31 мкг-ат/л [25]. В западных приавстралийских глубинных водах на отдельных станциях обнаружены и более высокие концентрации $P_{орг}$, близкие 1 мкг-ат/л. В литературе имеются указания на подобные и еще более высокие концентрации $P_{орг}$ в глубинных океанских водах (до 2 мкг-ат/л), превышающие поверхностные [28]. Авторы исключают возможность аналитической ошибки и объясняют высокое содержание $P_{орг}$ в глубинных водах антарктического происхождения наличием малоразложившегося детрита.

Севернее 15° ю.ш. до 6° - 7° ю.ш. через весь океан простирается область экваториальной структуры вод [17, 18]. Индийский океан пересекается следующими двумя мощными фронтальными зонами: 1) зона по 14° - 15° ю.ш. совпадает со стрежнем Пассатного течения; 2) зона по 6° - 7° ю.ш. формируется стрежнем Противотечения зимой и Муссонного течения летом. Оба фронта простираются через весь океан и имеют огромную глубину [2].

Севернее 6° ю.ш. структура вод формируется водными массами Аравийского моря, заполняющими огромную толщу океана от 150 м до глубины порядка 2000 м [17]. Содержание органического фосфора в этой в общем довольно однородной водной массе также однородно и отличается очень низкими концентрациями³ ($< 0,05$ мкг-ат/л, порядка 0,03), только в подповерхностном слое они более высокие. Некоторое повышение содержания $P_{орг}$ можно отметить на глубине 1000-1200 м в водах, генетически связанных с Красным морем ($P_{орг} \sim 0,05$ мкг-ат/л). Низкие концентрации органического фосфора в водной массе аравийского происхождения обусловлены высокой степенью окисленности органического вещества в них. Воды, располагающиеся ниже 2000 м - антарктического происхождения; несмотря на низкую температуру, в результате длительного следования из зоны формирования органическое вещество в них также достаточно окислено, и концентрации $P_{орг}$ очень низкие, порядка 0,00-0,03 мкг-ат/л.

Структура вод переходной экваториальной зоны имеет очень сложный характер [17]. Сложным перемежающимся характером отличается и распределение $P_{орг}$, что обусловлено формированием в районе 10° - 16° ю.ш. на глубинах 1500-3500 м южноиндоокеанской водной массы сложного генезиса: относительно повышенным содержанием $P_{орг}$ (порядка 0,10 мкг-ат/л) отличаются в этой области антарктические промежуточные воды, выклинивающиеся на глубине 500-800 м, что и является их отличительной чертой и объясняется недостаточной степенью окисленности органического вещества вследствие низких температур в зоне формирования. Южнее переходной экваториальной области антарктические промежуточные воды можно проследить на глубине 800-1500 м.

Содержание $P_{орг}$ в водах южного полушария, южнее экваториальной переходной области, представленных центральной водной массой, антарктической

³ Приводимые в тексте для глубинных вод осредненные характеристики $P_{орг} < 0,05$ мкг-ат/л дают представление лишь о характере величин, не претендуя на точность.

промежуточной, южноиндоокеанской и антарктической придонной, существенно больше (порядка 0,05–0,10 мкг-ат/л) по сравнению с промежуточными, глубинными и придонными водными массами северного полушария ($< 0,05$), что обусловлено генетической природой водных масс. Исключение составляет генетически очень старая североатлантическая водная масса, вклинивающаяся с юга до 35° ю.ш., с содержанием $P_{\text{орг}} \ll 0,05$ мкг-ат/л.

Таким образом, анализ материалов по $P_{\text{орг}}$, несмотря на его низкие концентрации в глубинных водах, близкие к пределам точности метода анализа, при осреднении значительных материалов позволяет выявить характерные закономерности его распределения в океане, представляющие значительный интерес.

Запасы валового фосфора на основе имеющихся материалов для акватории к северу от 40° ю.ш., составляющей около 67% площади Индийского океана, оцениваются порядка 12,17 млрд.т, из них около 11,53 млрд.т приходится на долю минерального и около 0,643 млрд.т – на долю органического. В процентном отношении доля минерального фосфора составляет 95% от валового, а органического – 5%.

На основе запаса валового фосфора и отношения $N : P = 7,2 : 1$ (вес.форма), характерного для океанских вод, для этой акватории можно сделать приближенную оценку запаса валового азота, который составит порядка 87,6 млрд.т. Можно допустить, учитывая более замедленную регенерацию азота, что на долю органического азота от суммы валового приходится $> 5\%$, т.е. $> 4,38$ млрд.т.

По нашим приближенным расчетам на основе данных Н.Д. Стариковой [15] в объеме Индийского океана содержится порядка 397 млрд.т органического углерода, что составляет в среднем около 5,3 кг $C_{\text{орг}}$ под 1 м² поверхности и соответствует оценке Д. Конушера [3], по расчетам которого в Мировом океане в среднем в толще вод от поверхности до дна содержится до 5 кг восстановленного углерода на 1 м². Средняя концентрация $C_{\text{орг}}$ в водах Индийского океана составит около 1,4 мг/л, а для вод Мирового океана, по Б.А. Скопинцеву [29], – 1,5 мг/л. На акваторию Индийского океана к северу от 40° ю.ш. приходится около 266 млрд.т $C_{\text{орг}}$; при содержании $P_{\text{орг}}$ в этом объеме вод около 0,643 млрд.т отношение $C_{\text{орг}} : P_{\text{орг}} = 400 : 1$. По последним данным Б.А. Скопинцева и А.В. Карпова [13], величина отношения $C_{\text{орг}} : P_{\text{орг}}$ в толще вод Атлантического океана больше вычисленной ранее (> 100); в то же время на основании имеющихся в настоящее время данных по содержанию $N_{\text{орг}}$ в океанских водах можно по-прежнему считать величину отношения $C_{\text{орг}} : N_{\text{орг}}$ близкой к 10". По результатам детальных синхронных исследований органических форм С, N, P, выполненных автором [6] в Белом море, отношение $C : N : P = 300 : 30 : 1$.

При отношении $C_{\text{орг}} : N_{\text{орг}} \approx 10$ содержание $N_{\text{орг}}$ в водах Индийского океана должно составить порядка 39,7 млрд.т, а для акватории к северу от 40° ю.ш. – порядка 26,6 млрд.т, в среднем для океана – около 0,14 мг N/л. Доля $N_{\text{орг}}$ – порядка 25–30% от валового.

По Б.А. Скопинцеву [12], в поверхностных слоях открытого океана содержание $N_{\text{орг}}$ достигает 0,2 мг/л, для глубоких слоев океана характерно содержание, близкое 0,1 мг/л.

Таким образом, в Индийском океане, исключая антарктический сектор, в толще вод содержится 0,643 млрд.т органического фосфора, около 266 млрд.т органического углерода и порядка 26,6 млрд.т органического азота, а отношение $C_{\text{орг}} : N_{\text{орг}} : P_{\text{орг}} \approx 400 : 40 : 1$.

В фитопланктоне $C : N : P = 42 : 7,2 : 1$ (в вес. форме); образующийся же при минерализации органического вещества водный гумус характеризуется более значительным понижением содержания фосфора, чем азота (по сравнению с исходным планктоном). Это объясняется тем, что в органическом веществе планктона фосфор менее прочно связан по сравнению с азотом [13].

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Количественное значение органического фосфора в водной массе океана невелико. Для исследованной акватории Индийского океана (к северу от 40° ю.ш.) на долю $P_{\text{орг}}$ приходится около 5%, $P_{\text{мин}}$ — около 95%. В поверхностном 100-метровом слое $P_{\text{орг}}$ составляет около 40% от валового, а в слое интенсивного фотосинтеза (0–50 м) — 50%.

2. Наиболее высокое содержание органического фосфора наблюдается в слое интенсивного фотосинтеза, где средняя концентрация для исследованной акватории составляет 0,24 мкг-ат/л; содержание фосфора в этом слое варьирует в широких пределах от концентраций, близких к пределам точности анализа, до отмеченного максимума 1,8 мкг-ат/л.

В промежуточных, глубинных и придонных водах концентрации $P_{\text{орг}}$, как правило, очень низкие ($\ll 0,10$ мкг-ат/л), выходящие за пределы точности анализа.

3. Содержание и распределение органического фосфора в тропосфере океана определяется в основном продуктивностью фитопланктона, интенсивностью его продуцирования и глубиной протекания процесса фотосинтеза, в стратосфере океана — генетической природой водных масс и степенью окисленности органического вещества в них.

4. По расчетным данным глубина завершения окисления фосфорсодержащей части нестойкого органического вещества фитопланктона, на долю которого приходится в среднем около 75%, находится ниже границы фотического слоя в тропиках на 10–20 м, в субтропиках на 15–30 м.

5. При средней толще фотического слоя в тропической зоне Индийского океана около 75 м глубина завершения окисления основной массы органического фосфора должна составить в среднем порядка 100 м; для высокопродуктивных районов, где толщина слоя фотосинтеза ограничена 50 м, — порядка 75 м, а для малопродуктивных вод САК, где фотосинтез может протекать до значительной глубины, — порядка 130–150 м.

6. Содержание органического фосфора в глубинных водах южного полушария, южнее экваториальной переходной области, представленных центральной водной массой, антарктической промежуточной, южноиндоокеанской и антарктической придонной, существенно больше по сравнению с глубинными водными массами северного полушария, что обусловлено генетической природой водных масс.

7. В Индийском океане, исключая антарктический сектор, в толще вод содержится 0,643 млрд.т $P_{\text{орг}}$, около 266 млрд.т $C_{\text{орг}}$ и порядка 26,6 млрд.т $N_{\text{орг}}$, соотношение $C_{\text{орг}}:N_{\text{орг}}:P_{\text{орг}} \approx 400:40:1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М., "Наука", 1967.
2. Иванов-Францкевич Г.Н. О некоторых особенностях гидрологической структуры и водных масс Индийского океана. — Сб. "Океанологические исследования", вып. 4. М., Изд-во АН СССР, 1961.
3. Конушер Д. Круговорот органического углерода в океане. — Океанографическая энциклопедия. Л., Гидрометеоиздат, 1974.
4. Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., "Наука", 1970.
5. Лисицын А.П. Распределение и химический состав взвеси в водах Индийского океана. — Сб. "Океанологические исследования", вып. 10, М., "Наука", 1964.
6. Максимова М.П. Органическое вещество и биогенные элементы в водах Белого моря. Автореф. канд. дис. Петрозаводск, КФАН СССР, 1961.
7. Максимова М.П. Распределение биогенных элементов в водах Индийского океана (в форме карт). М., изд. ОНТИ ВНИРО, 1971.
8. Максимова М.П. Химия трофического слоя Индийского океана (северное полушарие) и ее связь с продуктивностью. — Труды ВНИРО, т. 25, 1972.
9. Максимова М.П. Расчет скоростей регенерации азота и фосфора в водах

- Индийского океана. — Океанология, т. 12, вып. 6, 1972.
10. Максимова М.П. Биогенные элементы тропосферы и субтропосферы Индийского океана. — Сб. "Химия морей и океанов". М., "Наука", 1973.
 11. Максимова М.П. Отношение N/P и Si/P в Индийском океане. — Океанология, т. 14, вып. 5, 1974.
 12. Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах. — Труды ГОИН, вып. 17(29), 1950.
 13. Скопинцев Б.А., Карпов А.В. Органический фосфор в водах Атлантического океана, Средиземного и Черного морей. — Сб. "Химические процессы в морях и океанах". М., "Наука", 1966.
 14. Сугавара К. Некоторые микроэлементы в Мировом океане. — Сб. "Проблемы геохимии", М., "Наука", 1965.
 15. Старикова Н.Д. Содержание и распределение органического углерода в водах Индийского океана. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 83, 1967.
 16. Такаши Ичие. Гидрологический режим Индийского океана. — Океанографическая энциклопедия. Л., Гидрометеоиздат, 1974.
 17. Щербинин А.Д. Структура экваториальных вод Индийского океана. — Океанология, т. 9, вып. 4, 1969.
 18. Щербинин А.Д. Структура и циркуляция вод Индийского океана. Автореф. канд.дис. М., Ин-т океанологии АН СССР, 1971.
 19. Экологическая физиология морских планктонных водорослей. Киев, "Наукова думка", 1971.
 20. Gouldet P.D., Brooksbank P. Automated phosphate analysis in the presence of arsenic. — *Limnol. a. Oceanogr.*, v.19, N 4, 1974.
 21. Kappana A.N., Gadre G.T., Bhavnagary H.M., Toshi I.M. Minor constituents of India sea water. — *Current Sci.*, v.31, N 7, 1962.
 22. Kumary P.S. Phosphorus fractions in Porto Novo waters during 1965/1966. — *Bull. Nat. Inst. Sci. India*, v.38, 1968.
 23. Maximova M.P. Nutrients in the troposphere and subtroposphere of the Indian Ocean and their relation to productivity. — *Ocean World Proc. Joint Oceanogr. Assembly. Japan Soc. Promotion Science.* Tokyo, 1971.
 24. McGill D.A. Light and nutrients in the Indian Ocean. — *Ecological Studies*, v. 3, 1973.
 25. Rao V.C., Rao T.S.S. Distribution of total phosphorus in the Bay of Bengal. — *Bull. Nat. Inst. Sci. India*, v.38, 1968.
 26. Rochford D.J. Some features of organic phosphorus distribution in the southeast Indian and southwest Pacific Oceans. — *Austral. J. Mar. a. Freshwater Res.*, v. 14, 1963.
 27. Rochford D.J. The phosphate levels of the major surface currents of the Indian Ocean. — *Austral. J. Mar. a. Freshwater Res.*, v.18, 1967.
 28. Strickland J.D.H., Austin K.H. On the form, balance and cycle of phosphorus observed in the coastal and oceanic waters of the northeastern Pacific. — *Fisheries Res. Board of Canada*, v.17, N 3, 1960.
 29. Skopintsev B.A. On the age of stable organic matter aquatic humus in oceanic waters. Nobel Symposium. The Chemistry of the Oceans, 1972.

СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКАХ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ЗОНЫ ПЕРУАНСКОГО ТЕЧЕНИЯ

Известно, что современные осадки зоны Перуанского течения выделяются резко повышенным содержанием органического вещества. Полоса осадков с концентрацией органического углерода 3–5% и более, охватывая глубинный диапазон от 75–100 до 700 м, прослеживается на значительном протяжении вдоль побережья. Ширина ее не столь велика и определяется в основном рельефом подводного склона, который в целом очень крутой. Однако тот факт, что эта полоса отчетливо обособляется в осадочном покрове дна и характеризует особые геохимические и биогеохимические условия седиментации, интенсивные проявления аутигенного минералообразования, представляет исключительный интерес. Последний нашел свое отражение во многих работах, освещающих литологию и геохимию осадков и вопросы современного осадкообразования в районе тихоокеанских побережий Южной Америки [4, 7, 8, 10–12]. Нельзя не отметить, что зона Перуанского течения близка к Бенгельской зоне побережья юго-западной Африки, где мы наблюдаем сходные условия и где накопление органического вещества происходит в столь же значительном объеме. В Бенгельской зоне установлены концентрации $C_{\text{орг}}$, даже превышающие те, которые известны в настоящее время для Перуанского района (до 14% и более) [1, 5].

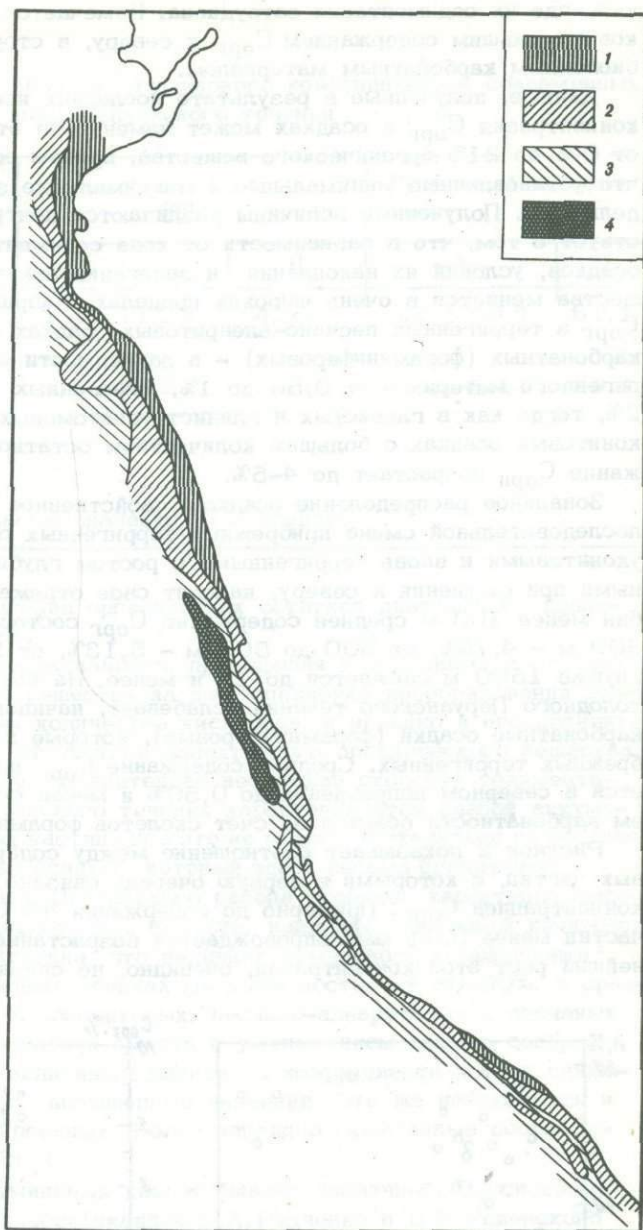
Исследования последних лет показали тесную связь высоких концентраций органического вещества с особенностями океанологического режима Перуанской зоны. В первую очередь сказывается влияние холодного Перуанского течения, интенсивный подъем глубинных, богатых биогенными веществами вод в фотосинтетический слой и, как следствие этого, очень высокая продуктивность фитопланктона. Последний лишь частично используется другими группами организмов. После отмирания он в больших количествах попадает в состав донных осадков. На некоторых участках, где накопление отмершего фитопланктона, преимущественно диатомового, происходит в больших количествах, формируются глинисто-диатомовые осадки.

В условиях дефицита кислорода, свойственного поднимающимся глубинным водам, затрачиваемого к тому же на окисление образовавшегося органического вещества, может возникать сероводородное заражение осадков и вод. Периодически происходящая массовая гибель организмов при ослаблении Перуанского течения и вторжения в зону теплых вод с севера и северо-запада (явление Эль-Ниньо) также способствует обогащению осадков органическим веществом и усилению сероводородного заражения.

Таким образом, высокая биологическая продуктивность зоны выступает как ведущий фактор продуцирования и накопления больших количеств органического вещества в современных донных осадках. При этом необходимо учитывать и то обстоятельство, что в условиях тихоокеанских побережий Южной Америки с их засушливым климатом и крайне малым речным стоком поступление терригенного материала с суши ничтожно. Показательно, что содержание взвесей в прибрежных водах весьма невелико и мало отличается от того, что мы порой наблюдаем в более удаленных океанских областях. Так, количество взвешенного материала в период исследований (зима южного полушария

Рис. 1. Распределение $S_{орг}$ в современных осадках северной части зоны Перуанского течения

Содержание $S_{орг}$, %:
 1) < 1; 2) 1-3; 3) 3-5; 4) > 5



1972 г.) составляло обычно 1-3 мг/л, а на сравнительно небольшом удалении от берегов - до 1 мг/л. Максимальные концентрации взвесей не превышали 5-9 мг/л и были крайне редкими. Это с несомненностью свидетельствует об общем ограниченном поступлении осадочного материала и хорошо совпадает с данными о количестве взвесей в уже упоминавшейся Бенгельской зоне [9]. Роль и значение терригенных и аутигенных (биогенных и хемогенных) компонентов осадочного материала в таких условиях становятся более сопоставимыми. Терригенные компоненты, по-видимому, поступают главным образом при абразии береговых пород.

На рисунке 1 приведено распределение $S_{орг}$ в осадках северной части зоны Перуанского течения. Участки с максимальным содержанием $S_{орг}$ тяготеют к центру рассматриваемого района. Это определяется сложной структурой прибрежной ветви Перуанского течения, именно здесь имеющей минимальные скорости, приносом и осаждением в этих условиях органических остатков с

юга, где их седиментация затруднена. Намечается расширение ареалов осадков с меньшим содержанием $C_{орг}$ к северу, в сторону обогащения осадков биогенным карбонатным материалом.

Данные, полученные в результате последних исследований, показали, что концентрация $C_{орг}$ в осадках может изменяться от 0,33 до 11,20%, т.е. от 0,6 до 21% органического вещества, причем есть все основания полагать, что установленные минимальные и максимальные значения не являются предельными. Полученные величины различаются почти в 40 раз. Это свидетельствует о том, что в зависимости от хода седиментационного процесса, типа осадков, условий их накопления и залегания аккумуляция органического вещества меняется в очень широких пределах. Например, среднее содержание $C_{орг}$ в терригенных песчано-алевритовых осадках составляет здесь 0,54%, карбонатных (фораминиферовых) – в зависимости от содержания тонкого терригенного материала от 0,50 до 1%, хемогенных (глауконитовых) – свыше 2%, тогда как в глинистых и глинисто-диатомовых (как и в некоторых глауконитовых осадках с большим количеством остатков диатомей) среднее содержание $C_{орг}$ возрастает до 4–5%.

Зональное распределение осадков, свойственное району и проявляющееся в последовательной смене прибрежных терригенных осадков диатомовыми, глауконитовыми и вновь терригенными с ростом глубин и терригенных карбонатными при смещении к северу, находит свое отражение и в том, что для глубин менее 100 м среднее содержание $C_{орг}$ составляет 1,43%, от 100 до 300 м – 4,79%, от 300 до 500 м – 5,13%, от 500 до 1500 м – 2,54%, глубже 1500 м снижается до 1% и менее. На севере района, где действие холодного Перуанского течения ослабевает, начинают доминировать биогенные карбонатные осадки (фораминиферовые), которые занимают здесь место прибрежных терригенных. Среднее содержание $C_{орг}$ на малых глубинах уменьшается в северном направлении до 0,50% и менее соответственно с увеличением карбонатности осадков за счет скелетов фораминифер.

Рисунок 2 показывает соотношение между содержанием в осадках пелитовых частиц, с которыми в первую очередь связано органическое вещество, и концентрацией $C_{орг}$. Примерно до содержания 4% $C_{орг}$ увеличение количества частиц менее 0,01 мм сопровождается возрастанием концентрации $C_{орг}$. Дальнейший рост этой концентрации, очевидно, не связан с пелитовой фракцией и

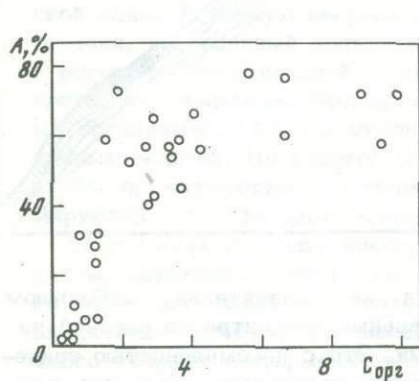


Рис. 2. Зависимость между содержанием $C_{орг}$ и фракции менее 0,01 мм (А) в современных осадках северной части зоны Перуанского течения

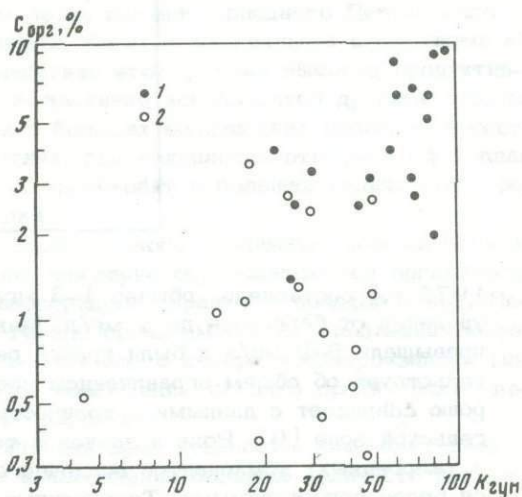


Рис. 3. Соотношение между содержанием $C_{орг}$ и гуминовым коэффициентом в современных осадках северной части зоны Перуанского течения

1 – преимущественно глинистые осадки; 2 – преимущественно песчано-алевритовые осадки

Таблица 1

Органический углерод и величины гуминового коэффициента в современных осадках северной части зоны Перуанского течения

Осадки	Количество образцов	C _{орг} , %		Гуминовый коэффициент	
		I	II	I	II
Преимущественно глинистые	18	1,43-11,20	4,11	22,1-90,1	61,1
Преимущественно алевроитовые, песчано-алевритовые, песчаные	15	0,33-3,72	1,11	4,5-50,5	29,3

Примечание. I - предельные значения, II - среднее.

отражает лишь степень накопления органических остатков диатомового планктона во всех фракциях осадков.

Высокая биологическая продуктивность, приводящая к обильному поступлению отмершего органического вещества на дно, специфика преобразования этого вещества при ограниченном количестве кислорода, а нередко и его дефиците и сероводородном заражении, отсутствие аллохтонного органического вещества, доставленного с суши, наконец, сравнительно небольшие скорости седиментации, поскольку вся зона Перуанского течения характеризуется слабой аккумуляцией терригенных осадочных частиц - все это не может не сказаться на составе органического вещества донных осадков, который здесь весьма специфичен.

Для органического вещества Перуанского района особенно характерно высокое содержание гуминовых кислот, т.е. веществ, извлекаемых слабой щелочью. Их концентрация столь значительна, что величина гуминового коэффициента¹, например, в глинисто-диатомовых осадках местами достигает 80-90%, в среднем же оценивается в 61%. В алевроитовых, песчано-алевритовых и песчаных осадках терригенного происхождения вместе с уменьшением общего содержания органического вещества величины гуминового коэффициента хотя и снижаются, но все равно сохраняют повышенные значения. Это же наблюдается и для осадков хемогенных и биогенных. Более наглядно отмеченные соотношения видны на рис. 3 и в табл. 1.

Как известно, природа гуминовых кислот бывает различной. В основном, в соответствии с новейшей классификацией О.А. Радченко и В.А. Успенского [6], они могут быть подразделены на два типа. В одном из них органический материал является гумусовым (лигнинно-целлюлозным), в другом - так называемый гумоидный, углеводно-белкового происхождения, входящий в состав любых организмов, в том числе планктона. Первый, гумусовый, тип отвечает ранее именовавшимся собственно гуминовым кислотам, второй, гумоидный, тип был в свое время выделен Н.М. Караваевым под названием сапропелевых кислот. Хотя в чистом виде эти типы не встречаются, все же каждому из них свойственны определенные значения элементного состава гуминовых кислот, атомные отношения Н/С и другие геохимические показатели.

Т.Ю. Пентиной было произведено детальное исследование гуминовых кислот перуанских осадков (табл. 2). По данным этого исследования они характеризуются повышенным атомным отношением Н/С, в среднем равным 1,37, при высоком содержании азота и серы, что в совокупности определяет принадлежность

¹ Гуминовый коэффициент - отношение углерода гуминовых кислот к общему органическому углероду, выраженное в процентах.

Таблица 2

Элементный состав гуминовых кислот современных осадков северной части

Номер станции	Глубина, м	Характеристика осадка	Eh, мВ	Фракция < 0,01 мм, %
45	30	Темно-серый мелкозернистый песок	-130	1,6
121	50	Черный слабодиадомовый ил	-100	59,4
106	190	Серо-зеленый слабодиадомовый ил	+10	74,1
153	753	Темно-зеленовато-бурый глауконитовый ил	-75	41,8

Таблица 3

Сравнительная характеристика битумной части органического вещества

Номер станции	Битум (А+С), % на осадок			Бензолная часть в общем битуме, %	Битумный коэффициент*, %
	бензолная часть	спирто-бензолная часть	всего		
45	0,032	Следы	0,032	100,0	6,2
121	0,734	0,031	0,765	95,3	14,4
106	1,200	0,220	1,420	84,5	12,2(14,3)
153	0,155	0,439	0,594	26,3	3,8(14,0)

* Данные для бензолной части битума, в скобках - для битума в целом.

их именно к гумоидному типу гуминовых кислот (для гумусового типа атомное отношение Н/С обычно не выше 1,2 при более низких содержаниях азота и серы). Подобный вывод о природе гуминовых кислот перуанских осадков полностью согласуется с наблюдаемыми здесь условиями накопления органического вещества, которое при отсутствии аллохтонных элементов с суши, очевидно, связано в основном с водно-автохтонным, преимущественно планктонным исходным органическим материалом. То же, как мы увидим ниже, следует из интерпретации данных изучения газовой фазы перуанских осадков.

Повышенному содержанию органического вещества соответствует и повышенное содержание его битумных компонентов. Последние извлекались бензолом из предварительно выделенного спирто-бензолного экстракта. Осадок перед этим декальцинировался. Изучалась, иначе говоря, бензолная часть спирто-бензолного битума (А+С). Ее абсолютное содержание в наиболее обогащенных органическим веществом перуанских осадках достигает 1,42% при значениях битумного коэффициента² до 12-14%, что соответствует данным, приводимым К.Ф. Родионовой и др. [7], и что также, по-видимому, не является

² Битумный коэффициент - отношение углерода битума к общему органическому углероду, выраженное в процентах.

зоны Перуанского течения

C _{орг} , %	Гуминовый коэффициент, %	Компоненты			
		C, %	H, %	N+S, %	H/C (атомное)
0,37	23,7	54,7	6,5	5,1	1,41
3,51	31,0	54,9	6,4	-	1,39
6,68	58,7	58,7	6,0	-	1,23
2,83	40,8	57,8	6,4	5,3	1,33

современных осадков северной части зоны Перуанского течения

Элементный состав бензольной части				Компонентный состав бензольной части, %		
C, %	H, %	O+N+S, %	C/H	масла	смолы	асфальтены
71,4	10,8	17,8	6,6	8,8	58,7	32,5
69,0	9,3	21,7	7,4	20,9	20,2	58,9
68,0	8,9	23,1	7,6	2,6	13,6	83,8
68,0	9,3	22,7	7,3	2,8	25,7	71,5

предельным. Полученные величины, несомненно, являются высокими для современных осадков, приближаясь к соответствующим показателям ранее исследованных нами современных осадков района Уолфиш-бей в зоне Бенгельского течения у юго-западной Африки.

Интересен качественный состав битумных компонентов перуанских осадков. В табл. 3 приведены данные изучения битумной части органического вещества отдельных проб, характеризующих разные глубины бассейна по мере их увеличения. Показательно относительное содержание в общем битуме более восстановленной, т.е. бензольной, его части. С увеличением глубин бассейна ее содержание в общем битуме закономерно уменьшается: от 100% в осадке мелководной ст. 45 до 26% в осадке более глубоководной ст. 153. Этому соответствуют и изменения в литологии осадков, в том числе и в их гранулометрии: осадок ст. 45 является мелкозернистым песком, на остальных трех станциях — глинисто-алевритовым и глинистым илом.

Вместе с уменьшением роли бензольной части битума изменяется и ее элементный и компонентный состав. На мелководных станциях (45, 121) содержание углерода в бензольной части битума удерживается на уровне 69–71% при достаточно высокой концентрации масляной фракции битума (8,8–20,9%). В более глубоководных шельфовых осадках и тем более осадках материкового

склона (ст. 106 и 153) содержание масел в битуме резко падает до 2,6–2,8% при явной тенденции к снижению углерода в битуме (до 68%). В том же направлении увеличивается в битуме и содержание асфальтенов.

Таким образом, при переходе к более глубоководным осадкам битумная часть органического вещества обнаруживает явные черты окисления, что, очевидно, связано с более длительным пребыванием остатков отмершего планктона в окислительных условиях водной толщи. Этому соответствуют также более высокие значения Eh в глубоководных осадках по сравнению с мелководными: на малых глубинах от -100 до -130 мв и на больших глубинах в исследованных пробах от -75 до +10 мв.

Сходные соотношения выявляются в результате изучения газовой фазы органического вещества осадков зоны Перуанского течения. Восемь естественных проб этих осадков были дегазированы в отделе газовой хроматографии ВНИГНИ под руководством М.Л. Сазонова с применением вакуума и последующим исследованием состава отобранного газа [3]. Во всех пробах газа помимо азота и кислорода воздушного происхождения были обнаружены углекислый газ и углеводородные газы, в основном образовавшиеся в процессе диагенеза в результате биохимических превращений органического вещества осадков и находившиеся в них в сорбированном состоянии. Их выделение в свободном виде произошло только после создания вакуума. Содержание CO₂ в газах изменялось от 1,8 до 25,6 объемн.%, метана – от 0,06 до 45, более тяжелых углеводородов от 0,0006 до 0,06 объемн.%. Среди последних установлена вся гамма от этана до гексана. Помимо предельных углеводородов обнаружены и непредельные – этилен, пропилен, бутилен.

Характерно, что при одинаковых условиях отбора газа содержание как метана, так и более тяжелых углеводородов в мелководных осадках заметно выше, чем в осадках более глубоководных (табл. 4). Происходит, иначе говоря, некоторое затухание процесса генерации углеводородных газов с глубиной. В том же направлении, как мы видели, уменьшается степень восстановленности битумных компонентов твердой фазы осадков. Оба эти процесса, надо полагать, взаимно связаны.

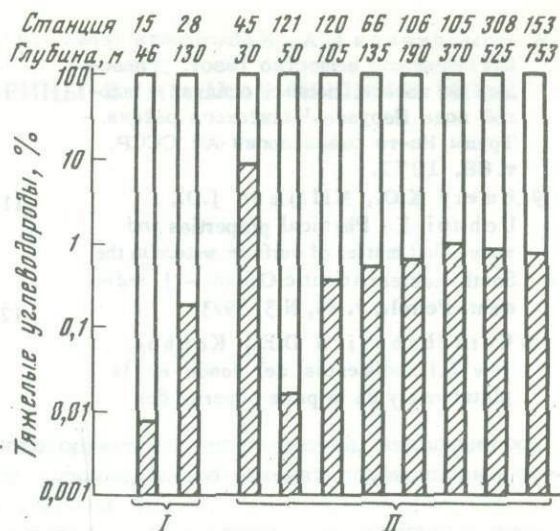
За исключением осадка ст.121, характеризующегося интенсивным образованием метана, во всех остальных случаях величина отношения тяжелых углеводородов к общей сумме газообразных углеводородов более 0,1–0,5% и достигает в газе осадка ст.45 весьма высокого уровня – 6,7–8,9%. Величины такого порядка в сравнении с данными исследований газовой фазы осадков других фаций [1] свидетельствуют о водно-автохтонной природе значительной части исходного органического материала некоторых перуанских осадков.

Таблица 4

Общее содержание углеводородных газов по данным дегазации современных осадков северной части зоны Перуанского течения

Номер станции	Глубина, м	Углеводороды в газовой фазе пробы осадка		
		метан, объемн.%	углеводороды тяжелее метана, объемн.%	тяжелые углеводороды в общей сумме углеводородных газов, %
45	30	0,6	$(4,3-5,9) \cdot 10^{-2}$	6,7–8,9
121	50	45,0	$7 \cdot 10^{-3}$	0,016
66	135	0,77	$3 \cdot 10^{-3}$	0,39
106	190	0,4	$2 \cdot 10^{-3}$	0,5
105	370	0,06	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,9
308	525	0,14	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,8
153	753	0,16–0,23	$(1,3-1,5) \cdot 10^{-3}$	0,6–0,9

Рис. 4. Относительное содержание углеводородов тяжелее метана в общей сумме углеводородных газов по данным десяти современных осадков Бразильско-Гвианского шельфа (I) и Перуанского шельфа и смежных частей материкового склона (II)



Это согласуется и с пониженным содержанием гуминовых кислот в пробе осадка ст. 45. На рис. 4 показано отношение тяжелых углеводородов к другим в общей сумме углеводородных газов. Здесь же для сравнения приведены соответствующие данные для двух проб газа осадков

Бразильско-Гвианского района [2], где снижение этого отношения на ст. 15 связано со значительным привнесом Амазонкой гумусово-аллохтонного органического материала (при гумусово-аллохтонной природе последнего образующиеся газы являются почти чисто метановыми).

Рассмотренные материалы показывают, насколько планктонная, преимущественно фитопланктонная природа органического вещества накладывает глубокий отпечаток на его аккумуляцию и преобразование. Осадки зоны Перуанского течения можно считать одним из наиболее ярких примеров для понимания закономерностей геохимии органического вещества в областях его максимального накопления в открытом океане. Повышенная аккумуляция, исключительно высокое содержание гуминовых кислот гумидного типа, начало интенсивной генерации углеводородных газов, в том числе газов тяжелее метана, — все эти взаимосвязанные явления одного и того же процесса характеризуют наиболее примечательные особенности органического вещества данного района, где роль океанологических условий и высокой биологической продуктивности приобретает особое значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вебер В.В. Нефтеносные свиты и их современные аналоги. — Труды ВНИГНИ, вып. 128, 1973.
2. Вебер В.В., Гершанович Д.Е., Сазонов М.Л., Морозова С.Н. Образование газообразных углеводородов в современных шельфовых осадках Тропической Атлантики. — Геология нефти и газа, № 6, 1971.
3. Вебер В.В., Сазонов М.Л., Морозова С.Н., Гершанович Д.Е. Генерация газообразных углеводородов в современных осадках Перуанского района Тихого океана. — Геология нефти и газа, № 10, 1974.
4. Гершанович Д.Е., Горшкова Т.И., Ковюхов А.И. Органическое вещество современных осадков подводных окраин материков. — Сб. "Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения". М., "Наука", 1974.
5. Гершанович Д.Е., Авилов И.К., Зарихин И.П. Донные осадки подводных окраин материков в Южной Атлантике. — Труды ВНИРО, т. 75, 1972.
6. Радченко О.А., Успенский В.А. О химико-вещественном составе сапропелевого органического вещества и основах его классификации. — Сб. "Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения". М., "Наука", 1974.
7. Родионова К.Ф., Романкевич Е.А., Дюжикова Т.Н., Телкова М.С. Геохимия органического вещества современных морских осадков у берегов Перу. — Труды ВНИГНИ, вып. 138, 1973.

8. Романкевич Е.А., Урбанович И.М. Органическое вещество (азот, углеводы) во взвеси, донных осадках и иловой воде Перуано-Чилийского района. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 89, 1971.
9. Emery K.O., Milliman J.D., Uchupi E. Physical properties and suspended matter of surface waters in the South-eastern Atlantic Ocean. — J. Sediment. Petrol., v. 43, N 3, 1973.
10. Gerschanovich D.E., Konhovich A.I. Sedimentos del fondo en la plataforma y en la parte superior del talud continental frente a la costa del Peru. Investigaciones científico-peruianas en las aguas del oceano Pacifico adyacentes a la costa del Peru durante el invierno de 1972. — Inst. Mar. Peru, Ser. Informes especiales, No IM-120, Callao, 1972.
11. Fisher R. Preliminary report on expedition "Downwind" — Univ. of California, Scripps Inst. Oceanogr. Intern. Geophys. Year Rep. Ser., v. 2, 1958.
12. Zen E. Mineralogy and petrology of marine bottom sediment samples off the coast of Peru and Chile. — J. Sediment. Petrol., v. 29, N 4, 1959.

ХЛОРИНЫ И МЕТАЛЛОХЛОРИНЫ В ОСАДКАХ ЧЕРНОГО МОРЯ

В нефтях и в составе ископаемого органического вещества, находящегося в рассеянном состоянии в осадочных породах, часто находят порфириновые соединения в комплексе с ванадием и никелем [2].

Предполагают, что источником порфириновых соединений в осадочных породах являются пигменты растительного и животного происхождения. В морской воде и морских осадках находят хлорофиллы растительного и бактериального происхождения, представляющие собой комплексы хлоринов с магнием. Хлорофилл в водных бассейнах легко разрушается, теряя магний, при этом образуется свободный хлоринфеофитин.

Содержание хлорофилла и феофитина в современных морских осадках обычно связано с общим содержанием органического вещества в осадках и достаточно хорошо характеризует окислительно-восстановительные условия осадкообразования и осадконакопления [1, 3, 4]: Установлено, что в черноморских осадках, находящихся в районах сероводородного заражения, содержание хлорофилла и феофитина значительно выше, чем в осадках, отлагающихся в районах моря, где наблюдается хорошая аэрация водной толщи. При исследовании осадков по разрезам было обнаружено высокое содержание хлорофилла и феофитина в древнечерноморских осадках, геологический возраст которых около 4000 лет, что, видимо, связано с хорошей сохранностью этих соединений в условиях восстановительной среды осадкообразования и диагенеза [3].

В настоящей работе мы уделили внимание исследованию присутствия в осадках Черного моря продуктов превращения хлорофилла — свободных хлоринов и металлохлоринов. Образцы осадков были собраны М.П. Богачевой в экспедиции 1972–1973 гг. на НИС "Московский университет". Образцы осадков были заморожены непосредственно после отбора и хранились в холодильнике. В свежесобранных образцах осадков на корабле определяли Eh и pH. Образцы осадков были отобраны из трех колонок, взятых из зон с разным газовым режимом. Колонки осадков из центральной части моря взяты со ст. 108 и 109, расположенных в районах сероводородного заражения вод, для этих осадков характерно повышенное содержание ванадия. Третья колонка была взята в районе ст. 112, расположенной в районе Днепровского лимана, где наблюдается нормальная аэрация вод. Содержание ванадия в этих осадках в два раза меньше, чем в осадках, взятых из центральных частей моря. Расположение станций, где были отобраны образцы осадков, представлены на рис. 1.

Для определения хлорофилла и феофитина образцы осадков размораживали, экстрагировали ацетоном и исследовали эти пигменты при помощи хроматографии на бумаге. Количество хлорофилла и феофитина определяли по методу, разработанному нами ранее [5]. После отделения ацетоновых экстрактов осадки обрабатывались в аппарате Сокслета смесью спирта с бензолом в отношении 1 : 9 для извлечения битумоидов. В выделенных битумоидах было определено содержание ванадия, никеля, меди и других металлов методом спектрального анализа сухих остатков [7]. Присутствие парамагнитных

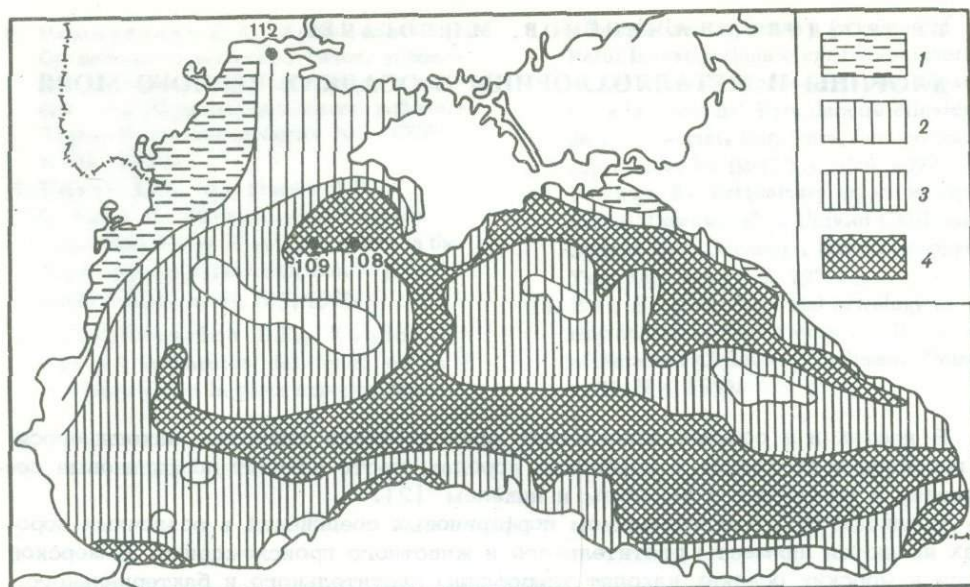


Рис. 1. Местоположение станций, где взяты образцы осадков, и содержание ванадия в современных осадках Черного моря (в $10^{-4}\%$) в пересчете на бескарбонатное вещество (по данным Н.М. Страхова [6])

1) < 40; 2) 40-80; 3) 80-120; 4) > 120

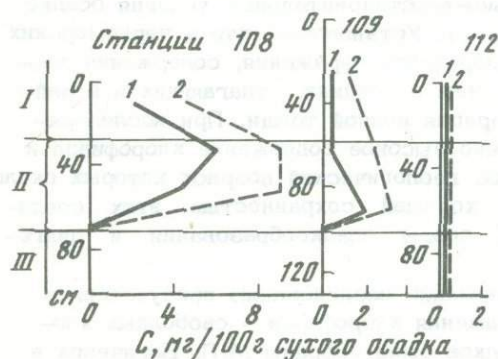


Рис. 2. Содержание хлорофилла (1) и феофитина (2) в осадках Черного моря

I - современные поверхностные осадки; II - древнечерноморские осадки; III - новоросси́йские осадки

металлов ванадия и меди и установление их формы связи с органическим веществом определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Распределение хлорофилла и феофитина в осадках по разрезам исследованных колонок (ст. 108, 109 и 112) показано на рис. 2. Наиболее высокое содержание хлорофилла (до 5,8 мг на 100 г) и феофитина (до 9,3 мг на 100 г) обнаружено в слоях древнечерноморских отложений, особенно в районе ст. 108. Во многих случаях количество феофитина преобладало над количеством неизмененного хлорофилла. Присутствие неизмененного хлорофилла в древнечерноморских осадках, отобранных на ст. 108 и 109, подтверждает результаты, полученные нами ранее при исследовании колонок, отобранных в других районах Черного моря [3].

Образцы осадков со ст. 112, расположенной в зоне с аэрируемой средой осадконакопления, содержат очень малые количества хлорофилла и феофитина, включая древнечерноморские слои осадков.

Наряду с хлорофиллом и феофитином в битумоидах осадков были обнаружены другие хлорины, которые имеют максимум поглощения при 665 нм (в количестве до 1% на битумоид).

В связи с присутствием свободных хлоринов в осадках Черного моря встал вопрос о возможности образования комплексных соединений хлоринов с метал-

лами, содержащимися в осадках. В результате определения количества металлов было установлено, что в ацетоновых экстрактах из осадков (ст. 108 и 109) наблюдается высокое содержание магния (особенно в битумоидах из поверхностных слоев осадков) и железа (см. таблицу).

Как показал Н.М. Страхов [6], содержание ванадия, никеля и меди минимально в осадках прибрежной зоны и увеличивается в несколько раз в осадках, расположенных в центре бассейна. Распределение металлов в осадках бассейна определяется формой миграции элементов в поверхностных водах. По данным Н.М. Страхова, ванадий связан с терригенной тонкопеллитовой частью осадков и не мигрирует в Черноморском бассейне в растворенной форме. В то же время медь мигрирует в растворенной форме, и предполагают, что часто мигрирует в виде комплексов с органическими соединениями. Никель входит в состав минеральной части терригенного материала и переносится в виде взвеси в морской воде, а также частично мигрирует в растворенной форме.

Определение содержания ванадия, никеля и меди как в осадках (ст. 108, 109 и 112), так и в ацетоновых экстрактах из осадков, проведенное нами, согласуется с заключением Н.М. Страхова. Содержание металлов в ацетоновых экстрактах из осадков до некоторой степени отражает характер миграции этих элементов (см. таблицу). Было установлено, что даже в зоне с повышенным содержанием ванадия в осадках он был обнаружен в битумоидах, выделенных из этих осадков. Во всех ацетоновых экстрактах из осадков Черного моря присутствует медь, и ее содержание составляет приблизительно 10^{-2} – $10^{-3}\%$ от массы битумоида.

Как известно, при помощи метода ЭПР можно выявить не только присутствие того или иного парамагнитного металла, но по характеру спектра можно судить о валентности и форме связи этого металла с лигандами. В зависимости от природы лигандов параметры спектров ЭПР парамагнитных металлов могут меняться. Это дает основание судить о характере связи металлов с органическими соединениями.

Мы исследовали присутствие парамагнитных металлов в битумоидах из осадков методом ЭПР. Битумоиды были выделены из осадков после отделения хлорофилла и феофитина (экстракция ацетоном), обработки осадка смесью спирта и бензола (1:9) в аппарате Сокслета и удаления растворителей.

На основании исследования методом ЭПР было показано отсутствие ванадия в четырехвалентной форме в битумоидах осадков как из центральной, так и из прибрежной зоны бассейна. Известно, что ванадий входит в структуру хлорина и порфирина только в четырехвалентной форме в виде иона ванадия VO^{2+} . Отсутствие ванадия в четырехвалентной форме в битумоидах современных черноморских осадков указывает на отсутствие в них порфириновых и хлориновых комплексов с ванадием. В то же время во всех битумоидах, выделенных из осадков Черного моря, были обнаружены характерные спектры ЭПР Cu^{2+}

Содержание металлов в ацетоновых экстрактах из осадков Черного моря

Номер станции	Глубина, м	Содержание металлов в экстрактах, % ($n \cdot 10^{-3}$)				
		V	Ni	Cu	Fe	Mg
108	0,1–0,15	< 0,1	5,0	30,0	12,9	260,0
108	0,38–0,51	< 0,1	17,4	29,1	48,1	53,1
109	0,0–0,12	< 0,1	3,0	12,1	13,6	72,7
109	0,42–0,85	< 0,1	17,4	43,7	72,8	51,0
109*	0,0–0,42	< 0,1	27,6	138,0	33,9	21,2

* Исследовался битумоид, извлеченный смесью этилового спирта и бензола в отношении 1 : 9 после отделения ацетонового экстракта.

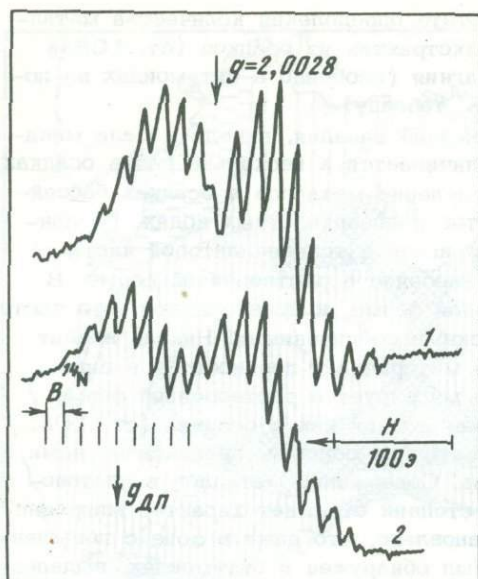


Рис. 3. Часть спектров ЭПР с дополнительной сверхтонкой структурой на пике дополнительного поглощения (9 линий)

1 - медьэтиопорфирин II; 2 - битумоид современных илов Черного моря

(рис. 3). Было установлено, что полученные спектры ЭПР Cu^{2+} битумоидов современных осадков при -150°C идентичны спектру ЭПР меди, полученному нами при исследовании синтетических препаратов медьэтиопорфирина и других металлопорфиринов [8].

По девяти линиям дополнительной сверхтонкой структуры от азота ^{14}N (см. рис. 3) на дополнительном пике было найдено, что во всех экстрактах медь связана с четырьмя атомами азота, вероятно, в виде комплексов с хло-

ринами. Положение пика дополнительного поглощения характеризуется g -фактором, равным 1,978, что находится в некотором согласии с соответствующим значением, полученным для комплекса меди с этиопорфирином ($g = 1,967$).

Таким образом, в морских осадках присутствуют хлорофилл, продукты его преобразования - свободные хлорины (феофитин, феофорбид и др.), а также медьхлорины, образующиеся в результате взаимодействия меди со свободными хлоринами. Так как никель (II) в комплексе с порфиринами не парамагнитен, то присутствие его комплексов с хлоринами нельзя обнаружить методом ЭПР. Ванадий, связанный с терригенной частью пород, инертен и в современных осадках не образует комплексы с хлоринами.

Следует отметить, что ни в одном образце осадков из Черного моря не были обнаружены порфириновые комплексные соединения с металлами. Вероятно, образование металлопорфиринов происходит на более поздних стадиях преобразования органического вещества в осадочных отложениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дроздова Т.В., Коченов А.В., Батурин Г.Н. Некоторые особенности компонентного состава органического вещества современных морских осадков. - *Геохимия*, № 10, 1967.
2. Дроздова Т.В., Чинёнов В.А. Металлопорфирины в битуминозных сланцах Прибалтики и Восточного Предкавказья. - *Геохимия*, № 1, 1974.
3. Дроздова Т.В., Гурский Ю.Н. Условия сохранности хлорофилла, феофитина и гуминовых веществ в отложениях Черного моря. - *Геохимия*, № 3, 1972.
4. Дроздова Т.В., Чинёнов В.А. Порфириновые структуры в современных и древних отложениях. - Сб. "Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения". М., "Наука", 1974.
5. Дроздова Т.В., Богачева М.П., Пискарева Т.А., Гурский Ю.Н. Определение хлорофилла и феофитина. Химико-океанографические исследования морей и океанов. М., "Наука", 1975.
6. Страхов Н.М., Белова И.В., Глаголева М.А., Лубченко Н.Ю. Распределение и формы нахождения элементов в поверхностном слое современных черноморских отложений. - *Литол. и полезн. ископ.* № 3, 1971.
7. Чинёнов В.А., Бабичева Г.Г., Карякин А.В. Металлы в битумоидах древних и современных осадков. - *Геохимия*, № 2, 1974.
8. Чинёнов В.А., Маров И.Н., Беляева В.К., Дроздова Т.В., Богачева М.П. Изучение ванадия и меди в битумоидах осадочных пород методом ЭПР. - *Геохимия*, № 1, 1975.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ОСАДКОВ
КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Настоящее исследование имело своей целью показать, как менялось качество и количество органического вещества (ОВ) в осадках Каспийского моря за последнее время, что имеет большое значение для продуктивности водоема.

Для того чтобы понять всю сложность взаимосвязи различных явлений в водоеме, необходимо всестороннее и полное изучение современных отложений в самой тесной и неразрывной связи со всеми другими океанографическими и биологическими исследованиями данного бассейна [20].

На донные осадки Каспийского моря и содержащееся в них ОВ в значительной степени влияют рельеф дна, климат, растворенный и взвешенный речной сток, течения, гидрохимические условия, изменение уровня водоема и другие. Органическое вещество обуславливает характер процессов диагенеза, газовый режим придонного слоя, является пищей донной фауны, а также является одним из источников обогащения водной среды биогенными элементами. В связи со сказанным определялись механический состав осадков как верхнего, так и подстилающих слоев, микроскопический состав фракции с удельным весом меньше 2,0, обогащенной органогенным детритом, содержание органического углерода ($C_{орг}$), общего азота, качественный состав ОВ, а также биогенные элементы грунтовых растворов.

Содержание ОВ определялось по $C_{орг}$ методом мокрого сжигания на приборе Кноппа [9]. На основании наших данных [7, 8, 10, 12] и данных [18] составлена карта распределения $C_{орг}$ в верхнем слое осадков 196 станций Каспийского моря (рис. 1); вычислен процент площадей с тем или иным содержанием $C_{орг}$ и средний процент $C_{орг}$ для всего моря. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из рисунка 1 ясно видно, что наименьшее количество ОВ содержат осадки Северного Каспия, несмотря на его высокую продуктивность. Поэтому останемся прежде всего на этой части моря. Первая карта распределения ОВ в осадках Северного Каспия была составлена М.В. Кленовой и Л.А. Ястребовой [15] по материалам, собранным в 1932-1934 гг. Согласно этой карте (рис. 2), наибольшее количество (0,5 - 2% $C_{орг}$) было в осадках восточной половины Северного Каспия, особенно Уральской бороздины, где залежали илистые осадки (рис. 3). Такое же повышенное количество ОВ в юго-западной части моря в районе о. Тюлений, а также в западной части авандельты Волги. Наименьшее количество ОВ (< 0,5% $C_{орг}$) содержали осадки центральной части Северного Каспия, покрытые ракушечником и песком.

Вторая карта распределения ОВ в осадках Северного Каспия была составлена нами [12] по материалам 1948-1950 гг. (рис. 4). В это время в связи с падением уровня Каспия произошло уменьшение глубины и укрупнение осадков Северного Каспия (рис. 5), поэтому очень резко уменьшилось содержание ОВ в осадках северо-восточной и северо-западной частей моря и в Уральской бороздине. Некоторое увеличение ОВ произошло в более мягких осадках к югу от о. Тюлений и к северу от о. Кулалы. Большая часть моря была покрыта осадками, содержащими 0,3-0,5% $C_{орг}$.

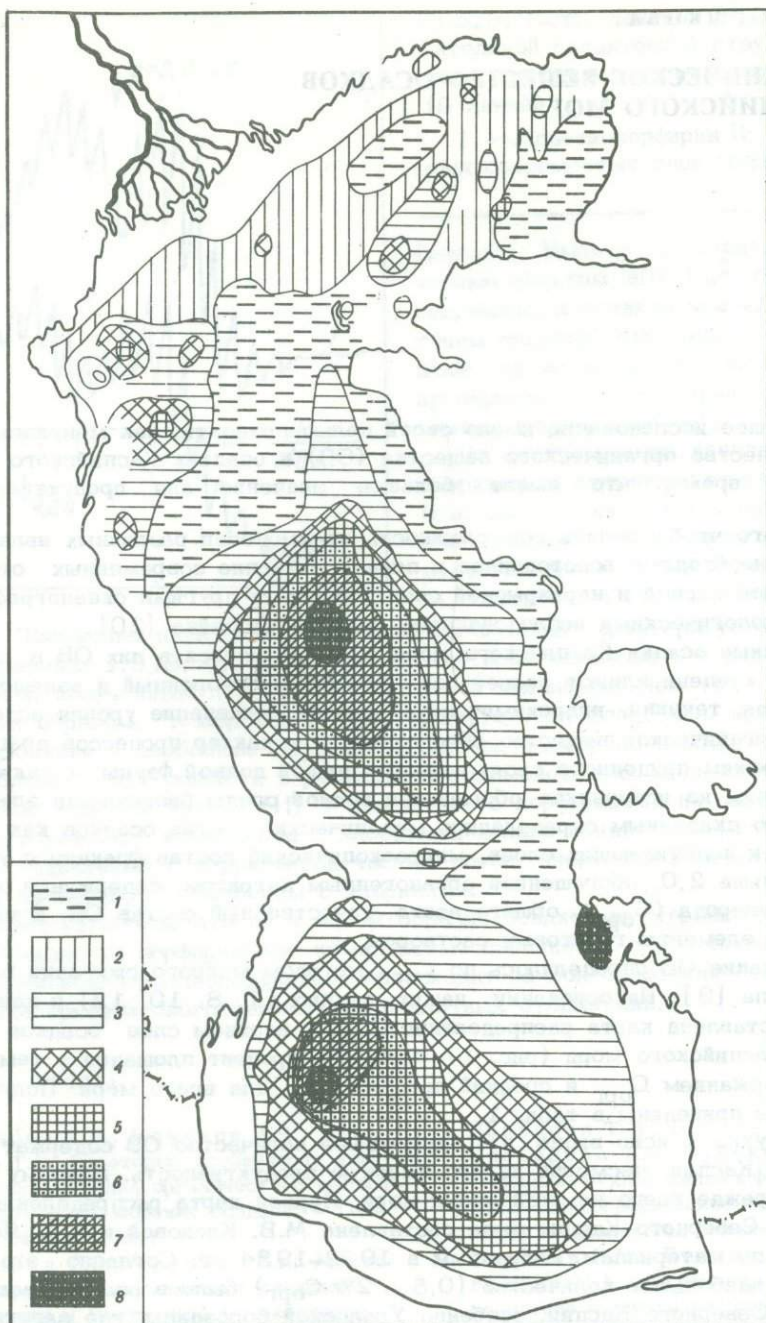


Рис. 1. Содержание $C_{орг}$ в верхнем слое осадков Каспийского моря (%)
 1) $< 0,3$; 2) $0,3-0,5$; 3) $0,5-1,0$; 4) $1,0-1,5$; 5) $1,5-2,0$; 6) $2,0-2,5$; 7) $2,5-3,0$; 8) $> 3,0$

Сравнивая карты распределения $C_{орг}$ с картами механического состава осадков за различные периоды времени, ясно видно, что за укрупнением осадков Северного Каспия последовало уменьшение ОВ, а там, где отложились более мягкие осадки в силу перераспределения стока Волги, количество ОВ увеличивалось. Следовательно, прямая зависимость между механическим составом и ОВ осадков и здесь проявилась очень ярко. В 1971 г. была напечатана карта механического состава осадков Северного Каспия,

Таблица 1

Среднее содержание $C_{орг}$ в верхнем слое осадков Каспийского моря и площади с различным содержанием $C_{орг}$

Концентрация $C_{орг}$, %		Площадь (%) с содержанием $C_{орг}$, %						
предельные значения	среднее	<0,5	0,5-1,0	1,0-1,5	1,5-2,0	2,0-2,5	2,5-3,0	>3
(<0,5) - (>3)	1,02	17,8	34,05	18,9	16,30	5,45	5,75	1,7

составленная Д.Н. Катуниным и И.А. Храпуновым по материалам 1961 г. [14]. Так как укрупнение осадков в настоящее время продолжается несколько замедленными темпами по сравнению с укрупнением в 30-40-е годы, что видно и по карте 1961 г., то можно думать, что и содержание ОВ в осадках будет изменяться меньше.

Для выяснения качественного состава ОВ и источников его образования проводился морфологический анализ осадков и взвесей. Первые исследования в таком плане были проведены нами в 1939 и 1940 гг. [7, 8]. Взвесь была получена нами в Главном банке р. Волги. Пробы осадков были взяты в западной части Северного Каспия (ст. 6, 8, 44, 47), в Уральской бороздине (ст. 19), в предустьевом пространстве Урала (ст. 10, 11) и Тюб-Караганской бухте. Для морфологического анализа органической части осадков и взвеси выделена фракция с удельным весом < 2. Полученные результаты приведены на рис. 6. Во всех пробах главную массу легкой фракции составляли ОВ, легкосорбируемые глинистыми частицами. Осадки западной части моря (ст. 44 и 47), куда в большом количестве поступает сток Волги, обогащаются так же, как и взвесь, растительным и планктонным детритом. Осадки Уральской бороздины (ст. 19) обогащаются за счет донной фауны и флоры. В Тюб-Караганской бухте преобладают растительные остатки благодаря зарослям зостеры.

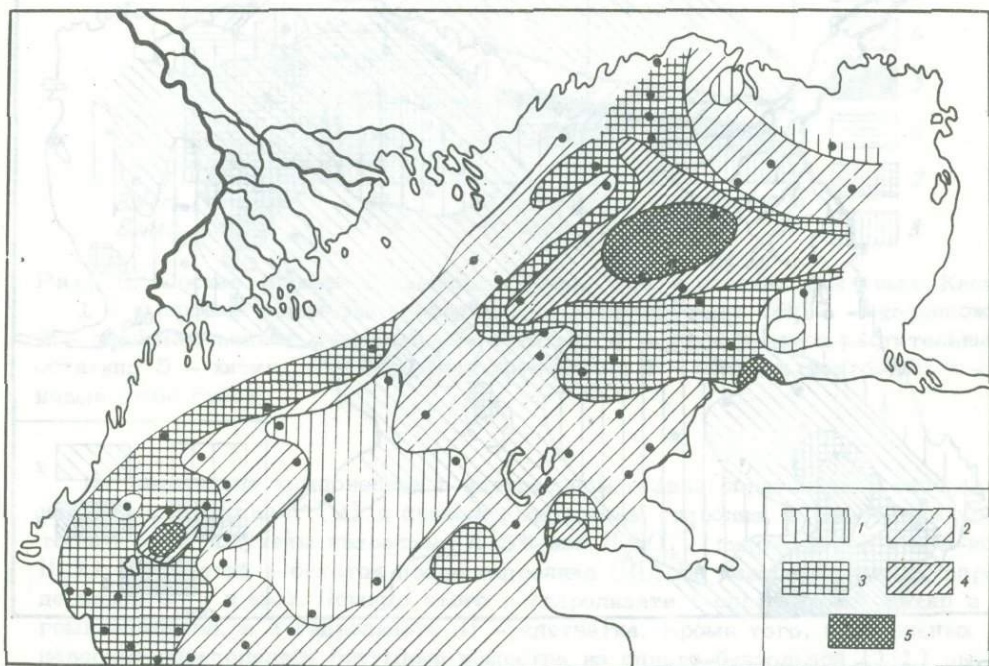


Рис. 2. Схема распределения органического вещества (%) в верхнем слое осадков Северного Каспия (по данным 1932-1934 гг.)

1) <0,5; 2) 0,5-1,0; 3) 1,0-2,0; 4) 2-3; 5) >3

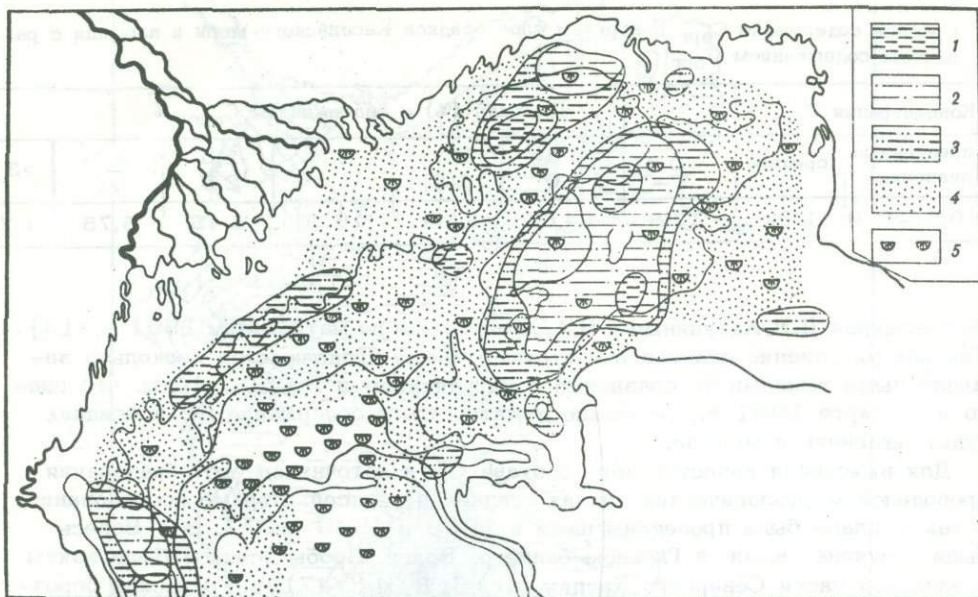


Рис. 3. Схема распределения осадков Северного Каспия (1932-1934 гг.)
 1 - ил; 2 - песчаный ил; 3 - илстый песок; 4 - пылеватый песок;
 5 - ракушечник с песком

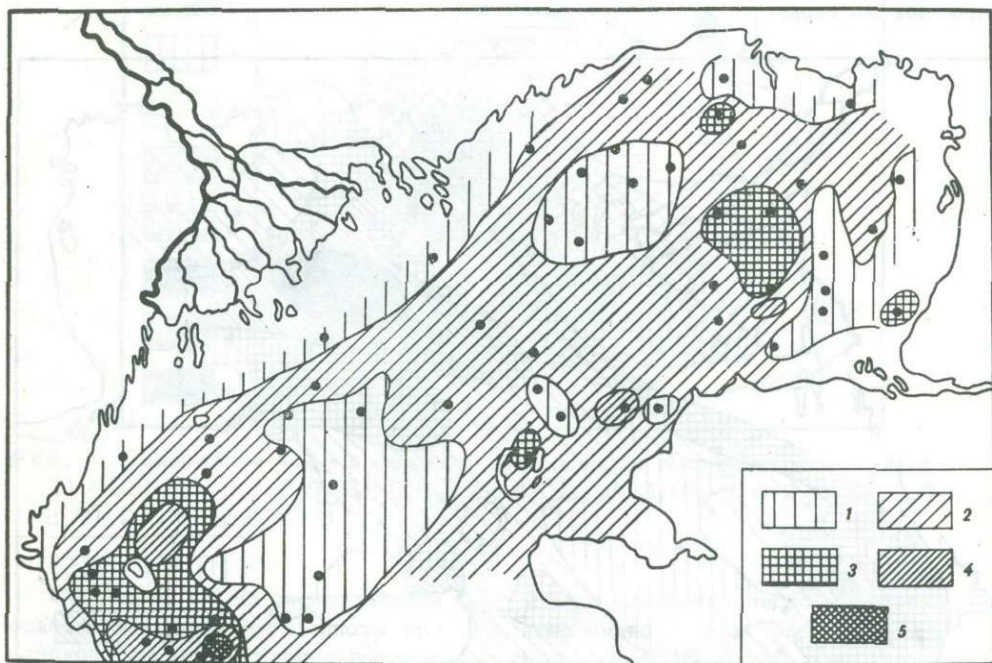


Рис. 4. Схема распределения органического вещества (%) в верхнем слое осадков Северного Каспия (1948-1950 гг.)
 1) $< 0,5$; 2) $0,5-1,0$; 3) $1-2$; 4) $2-3$; 5) > 3

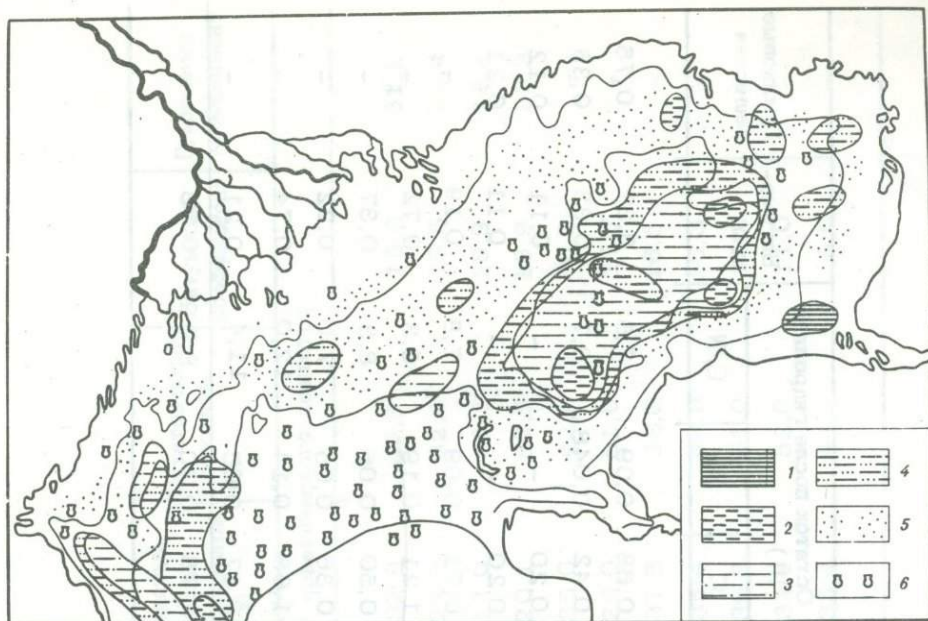


Рис. 5. Схема распределения осадков Северного Каспия (1948-1950 гг.)
 1 - глинистый ил; 2 - ил; 3 - песчаный ил; 4 - илистый песок; 5 - пылеватый песок; 6 - ракушечник

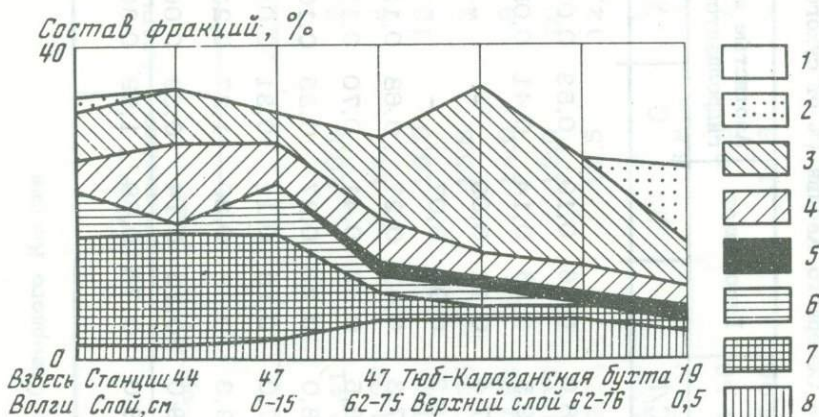


Рис. 6. Состав фракции с удельным весом < 2 в осадках Северного Каспия
 1 - аморфные глинистые минералы, агглютинирующие ОВ; 2 - корненожки; 3 - слабоизмененные растительные остатки; 4 - обуглившиеся растительные остатки; 5 - хитин; 6 - аморфный кремнезем; 7 - обломки диатомей; 8 - кремневые иглы губок

Из химических компонентов в натуральном осадке определялись карбонатная CO_2 , $\text{C}_{\text{орг}}$, азот [9] и проведен кислотный гидролиз, в результате которого были получены гидролизат I 5%-ной H_2SO_4 , гидролизат II 80%-ной H_2SO_4 и третий - остаток после гидролиза (III). Во всех трех частях определялись $\text{C}_{\text{орг}}$ и азот. Помимо этого в гидролизате I определялись сахар и гемицеллюлоза, а в гидролизате II - клетчатка. Кроме того, в отдельных навесках определялись битумные вещества из спирто-бензольной (1:1) вытяжки и гуминовые вещества из щелочной вытяжки (2%-ный NaOH). Полученные результаты приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что в целом осадке и в остатке после гидролиза наибольшим является отношение C/N

Таблица 2

Состав органического вещества осадков Северного Каспия (% от сухого вещества)

Номер станции	Слой, см	Цельный осадок			Гидролизат		Азотистые вещества гидролизатов I и II			Остаток после гидролиза (III)			Битумоиды	Гуминовые вещества
		С	N	С/N	I	II	С	N	С/N	С	N	С/N		
6	0-5	1,4	0,17	8,0	0,26	0,19	0,53	0,075	7	0,68	0,09	7,5	0,37	0,75
8	0-5	0,98	0,10	9,5	0,25	0,14	0,41	0,052	7,6	0,42	0,048	8,7	0,33	0,35
10	0-5	0,38	0,05	7,4	0,11	0,09	-	-	-	0,20	-	-	0,11	0,12
11	0-5	0,39	0,046	8,2	0,09	0,07	-	-	-	0,20	-	-	0,11	0,22
19	0-5	1,69	0,23	7,3	0,41	0,27	0,68	0,13	5,2	0,71	0,09	7,8	0,19	-
44	0-5	2,35	0,36	6,5	0,52	0,41	0,70	0,17	4,2	1,21	0,19	6,3	0,72	-
47	0-15	1,30	0,16	8,0	0,28	0,27	0,55	0,10	5,5	0,50	0,06	8,3	0,37	-
	62-76	0,78	0,11	7,0	0,13	0,12	0,31	0,05	5,6	0,36	0,05	7,0	0,22	-
Тюб-Караган- ская бухта	0-5	3,25	0,35	9,3	0,38	0,30	1,27	0,21	6,0	1,68	0,14	12,0	0,74	-
	62-72	1,09	0,12	9,0	0,16	0,14	0,39	0,06	5,9	0,57	0,05	11,4	0,21	-
Вавесь Волги		4,00	0,50	8,0	0,75	0,68	1,59	0,30	5,3	1,78	0,20	8,9	0,58	-

Таблица 3
Состав органического вещества осадков Северного Каспия

Номер станции	Слой, см	C _{орг}	ОВ=C _{орг} ·1,724	Сахар + гемицеллюлоза	Клетчатка	Азотистые вещества гидролизатов I и II	Остаток после гидролиза (III)	Битумный коэффициент	Гуминовый коэффициент
6	0-5	1,40	2,41	10,8	7,9	32,8	48,5	15,3	31,1
8	0-5	0,98	1,69	14,7	8,2	24,5	42,6	19,5	21,4
10	0-5	0,38	0,65	16,9	13,8	17,0	52,3	16,9	18,4
11	0-5	0,39	0,65	13,8	13,8	20,1	52,5	16,9	33,3
19	0-5	1,69	2,91	14,0	9,0	35,0	42,0	6,5	-
44	0-5	2,35	4,05	13,0	10,0	26,0	51,0	17,7	-
47	0-15	1,30	2,24	12,5	12,0	37,5	38,0	16,5	-
	62-76	0,78	1,34	9,7	8,9	35,4	46,0	16,3	-
Тюб-Караган- ская бухта	0-5	3,25	5,60	6,8	5,4	36,8	51,0	13,2	-
	62-72	1,09	1,88	8,5	7,4	32,1	52,0	11,0	-
Взвесь Волги		4,00	6,90	10,8	9,8	35,4	44,0	8,0	-

Таблица 4

Содержание $C_{орг}$ и азота во взвесах, поверхностной пленке и грунте Северного Каспия (%) в июле 1957 г. [6]

Номер станции	Образец	C	N	C/N
4	Взвешенные вещества	4,61	0,44	10,5
	Поверхностная пленка грунта	1,42	-	-
	Грунт - илистый песок	1,16	0,19	6,1
20	Взвешенные вещества	3,40	0,24	14,1
	Поверхностная пленка	1,83	0,12	15,1
	Грунт - илистый песок с ракушкой	0,61	0,09	6,8

в осадках Тюб-Караганской бухты, которые обогащены детритом зоостеры. В живой зоостере отношение C/N колеблется около 19 [7]. Количество битумоидов и гуминовых веществ находится в прямой зависимости от общего количества ОВ в осадках. Наибольшее количество ОВ обнаружено во взвеси Волги, где $C_{орг}$ составлял 4%, а общий азот 0,50%.

Отношение C/N в гидролизатах I и II за вычетом углерода сахаров и клетчатки колебалось от 4,2 до 6,0, т.е. было значительно меньше, чем в целом осадке и во взвеси, а особенно в остатке после гидролиза, но близко к отношению C/N в белках, что позволяет думать, что в состав ОВ осадков и взвесей входят и белковые вещества за счет животных организмов и бактерий. По мнению Л.А. Зенкевича [13], роль бактерий в Каспийском море больше, чем во многих других морях. По расчетам В.С. Буткевича [5], биомасса бактерий в осадках Северного Каспия составляет 50 - 250 мг/м³, а в районе впадения Волги доходит до 1 г/м³. При их участии совершаются колоссальные по мощности химические процессы, особенно в поверхностной пленке осадков.

При пересчете всех полученных нами химических данных (табл. 3) принималось, что $ОВ \approx C_{орг} \cdot 1,724$. Легкогидролизуемая часть ОВ (I+II) составляла 47-62%, а остаток после гидролиза (III) - 38-52%. В состав лабильной части входили углеводы и легкогидролизуемые азотистые вещества (аминокислоты и др.). Битумный коэффициент колебался от 6,5 до 19,5%, а гуминовый коэффициент от 18,4 до 33,3%.

Карта распределения хлорофилла в осадках Северного Каспия была составлена Л.А. Ястребовой [22] по материалам 1932-1934 гг., несмотря на то, что количество хлорофилла в осадках составляло тысячные доли процента; распределение его очень хорошо совпадает с распределением диатомовых [21]. Более детальное изучение взвеси Северного Каспия было проведено Д.Е. Гершановичем и З.Г. Грундульс [6] по материалам 1957-1963 гг. По данным этих авторов, максимальное количество взвеси в западной части авандельты

Таблица 5

Среднее содержание $C_{орг}$ и азота (%) в осадках Северного Каспия в

Район моря	$C_{орг}$		
	1932-1940	1953-1957	1970
Предгустьевое пространство Волги	0,75	1,00	0,83
Юго-западная часть	1,09	1,13	0,84
Приустьевое взморье Урала	0,74	0,65	-
Уральская бороздина	1,02	0,29	0,85

Волги и в устье Урала достигало 30–70 мг/л, минимальное – в переходной зоне к Среднему Каспию и в Уральской бороздине – 5–10 мг/л. Несколько повышенное количество взвеси, обнаруженное в 1958–1959 гг., против 1940 г. (13 мг/л) объясняется увеличением растительных остатков за счет повышения роста макрофитов. Волжский твердый сток, поступающий в Северный Каспий, частично осаждается на морском крае дельты в пределах аван-дельты и западной части моря в результате процессов коагуляции при стыке пресных и солоноватых вод. Содержание ОВ в некоторых осадках и взвесах приведено в табл. 4.

Взвешенные вещества и пленка содержат больше ОВ, нежели основной слой грунта, что определяет важное значение пленки в питании многих беспозвоночных животных [21]. Существенная часть ОВ взвеси и пленки не попадает в состав осадков, а минерализуется в толще воды и в пленке, что и обеспечивает высокую продуктивность Северного Каспия. По мнению Е.А. Яблонской [21], "резкое сокращение выноса взвешенных веществ Волги является одной из главных причин наблюдающегося снижения продуктивности Северного Каспия". Подсчеты $C_{орг}$ и азота в осадках Северного Каспия, проведенные А.С. Пахомовой [19], указаны в табл. 5.

По мнению А.С. Пахомовой, увеличение $C_{орг}$ в 1957 г. против 1934 г. произошло в связи с переселением в Северный Каспий нереис и синдесмии, увеличивших количество ОВ, а снижение в последующие годы, по всей вероятности, связано с уменьшением волжского стока.

Распределение органического вещества в осадках Среднего и Южного Каспия, указанное на рис. 1, было проведено по материалам, полученным нами [10] и А.С. Пахомовой [18]. Как видно из рисунка, наименьшее количество $C_{орг}$ (< 0,3%) в Среднем Каспии содержат осадки пограничного района с Северным Каспием и по восточному мелководью, обогащенные ракушкой и песком [1]. Наибольшее количество ОВ Среднего Каспия (от 1 до 3% $C_{орг}$ и более) отвечает илистым осадкам Дербентской котловины (рис. 7), где господствуют циклонические течения (рис. 8). Осадки северо-западного мелководья к югу от Аграханской косы содержат от 1 до 2% $C_{орг}$, связанного со стоком Волги, Терека и Сулака, обеспечивающих пышное развитие планктона и бентоса. На Апшеронском пороге, разделяющем Средний и Южный Каспий, благодаря смене глубин и наличия грязевых вулканов содержание $C_{орг}$ резко меняется [17].

По данным А.С. Пахомовой [19], содержание С, N и P в осадках Среднего Каспия за период от 1934 до 1959 г. во всех районах моря уменьшилось, причем в западной области больше, чем в восточной. Причина данного явления может быть связана с изменением газового режима придонного слоя глубоководной впадины. Как известно, до падения уровня Каспия на дне Дербентской впадины существовали восстановительные условия. За последние годы количество кислорода, по данным А.С. Пахомовой, составляет 40–50% насыщения, в силу чего органическое вещество осадков глубоководных впадин начало быстрее окисляться и переходить в водную среду. Кроме того, снижение

разные годы

N			C/N		
1932-1940	1953-1957	1970	1932-1940	1953-1957	1970
0,16	0,14	0,10	-	7,3	8,3
0,16	0,18	0,10	7,2	6,3	8,4
0,09	0,06	-	-	-	-
-	0,14	0,10	-	6,7	8,5

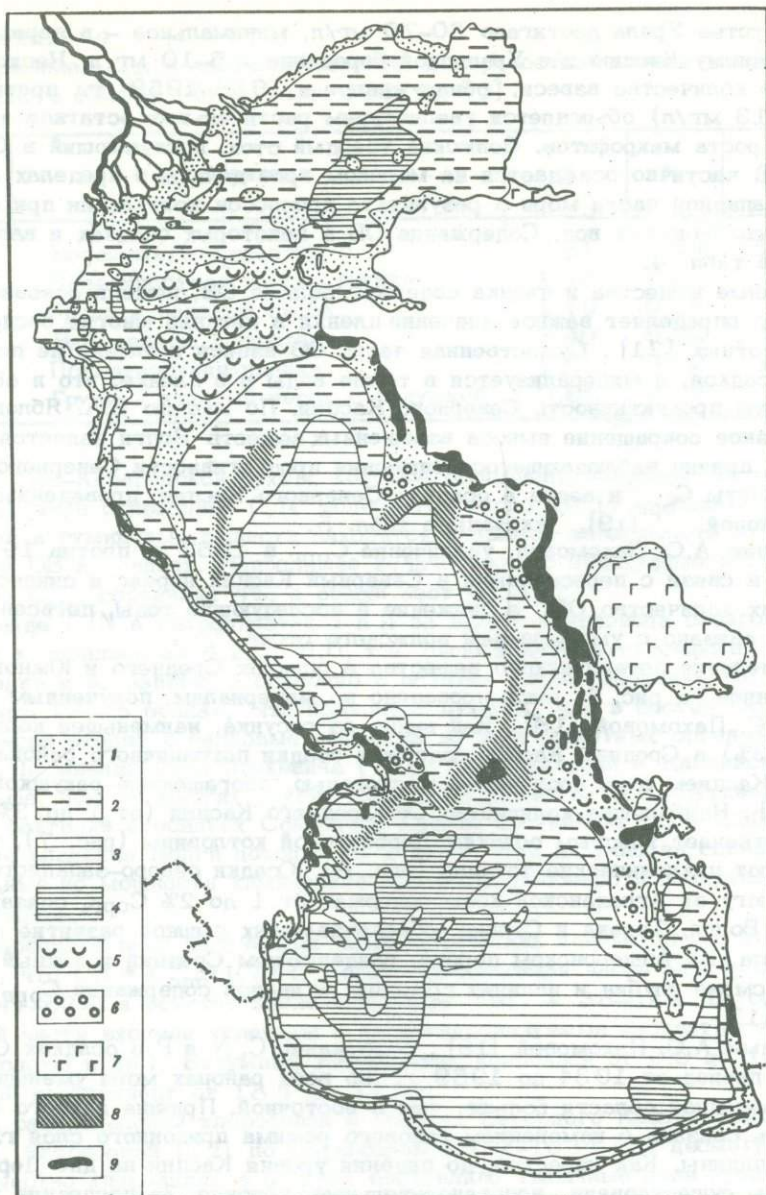


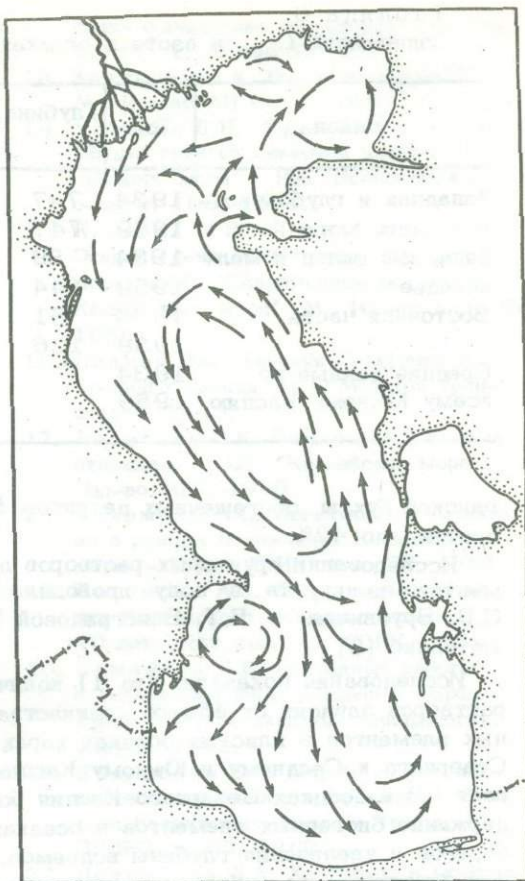
Рис. 7. Схема донных отложений Каспийского моря (по Кленовой и др. [15])

1 - песок; 2 - крупный алеврит; 3 - мелкоалевритовый ил; 4 - глинистый ил; 5 - ракуша; 6 - соли; 7 - соли; 8 - отложения послехвалынской регрессии (преимущественно крупный алеврит); 9 - доголоценовые отложения и коренные породы

продуктивности Каспия в связи с уменьшением стока Волги также может оказать влияние на уменьшение органического вещества в осадках Среднего Каспия.

Южная часть Каспийского моря является наиболее глубоководной. Глубины свыше 300 м занимают более 42% площади моря, а шельфовая зона с глубинами < 100 м - 46%. Наибольшее содержание ОВ обнаружено в глубоководных глинистых осадках западной части Южного Каспия (> 3% и 2,5-3% Сорг). От 0,5 до 1% Сорг содержат осадки, занимающие обширную площадь восточного мелководья, обогащенные до 90% карбонатами. В осадках западного

Рис. 8. Схема течений Каспийского моря (по Ледневу [16])



мелководья S_{org} составляет около 1%, так как взвесь реки Куры содержит S_{org} только около 0,5%. Главным поставщиком OB здесь является фитопланктон, о чем свидетельствует и отношение C/N , равное 5,7. По нашим данным самое большое количество S_{org} (3,5%) было в осадках Краснодарского залива, что обусловлено зарослями zostеры. За последние годы в осадках западной области Южного Каспия наблюдаются отдельные участки, обогащенные органическим веществом. В связи с указанным выше OB в осадках Южного Каспия увеличивается как в отдельных районах, так и по всему Южному Каспию [19]. Полученные результаты приведены в табл. 6.

В 1969 г. О.К. Бордовским [2] была опубликована карта органического вещества осадков Каспийского моря, составленная по материалам различных экспедиций на основании 100 проб, взятых с глубин от 1 м до максимальных. Приведенная карта близка к нашей (см. рис.1).

Для выяснения качественного состава OB осадков Каспийского моря проведено определение битумных и гуминовых веществ. Количество последних увеличивается от песков к глинистым илам, а битумный и гуминовый коэффициенты уменьшаются по мере дисперсности осадков, поэтому, по данным Бордовского, средняя степень битумности в Северном Каспии равна 9%, в Среднем - 5,3%, а в Южном - 5,7%. Групповой состав битумоидов Каспийского моря показал асфальтенов 47,9%, смол 37,4%, а масла 14%. Подобный состав битумоидов был указан нами для осадков Балтийского моря [11]. По мнению Бордовского, осадки Среднего и Южного Каспия по своему групповому составу ближе к битумам глубоководных участков других морей, а осадки Северного Каспия в значительной степени еще сохраняют в своем составе черты липидной фракции исходного живого вещества.

Такое объяснение вполне отвечает и нашим данным, так как наибольшая величина битумности (~20%) обнаружена в осадках западной части Северного Каспия, где, как было указано выше, осадки обогащены остатками фитопланктона, а наименьшая (<6,5%) - в Уральской бороздине.

Гуминовый коэффициент, по данным Бордовского, для Северного Каспия в среднем составляет 15%, для Среднего - 9,1 и Южного - 8,6%. По нашим данным, для Северного Каспия были получены несколько большие величины для гуминового коэффициента (до 30%), что, по всей вероятности, связано с большим количеством остатков макрофитов и аллохтонного детрита.

В работе Бордовского указано и на содержание лабильных веществ в осадках Каспийского моря, которое колеблется от 10 до 45%. По нашим данным, в осадках Северного Каспия лабильные вещества во взвесах Волги и в осадках западной части моря, обогащенные остатками фитопланктона, содержат лабильных веществ до 60%, а в осадках восточной части моря и Тюб-Кара-

Таблица 6
Содержание $C_{орг}$ и азота в осадках Южного Каспия (%)

Район	Год	Глубина, м	$C_{орг}$	N	C/N	Фракция < 0,01 мм
Западная и глубоководная часть моря	1934	747	1,77	-	-	51,6
	1959	747	2,28	0,38	6,9	43,1
Западный склон и мелководье	1934	89	0,97	-	-	51,4
	1959	144	1,08	0,17	6,4	42,2
Восточная часть	1934	51	0,59	-	-	44,0
	1959	126	0,95	0,17	5,7	29,6
Средние данные по всему Южному Каспию	1934		1,22	-	-	49,4
	1959		1,74	0,26	6,7	39,8

ганской бухты, обогащенных детритом фито- и зообентоса, в меньшем количестве, до 42%.

Исследования грунтовых растворов для выяснения отдачи биогенных элементов из грунта в воду проводились для всего Каспийского моря С.В. Бруевичем и Е.Т. Виноградовой [4] по детально разработанной ими методике [3].

Исследования показали, что 1) количество биогенных элементов грунтовых растворов зависит от общего количества ОВ в осадках; 2) содержание биогенных элементов в илистых осадках характеризуется явным уменьшением от Северного к Среднему и Южному Каспию, так как свежего малоразложившегося ОВ в осадках Северного Каспия больше, чем в Среднем и Южном; 3) содержание биогенных элементов в осадках уменьшается по мере удаления от берегов и увеличения глубины водоемов, что связано с уменьшением продукции фитопланктона и большой минерализацией органических остатков, достигающих дна в глубоководных районах; 4) окисляемость (в нейтральной среде) грунтовых растворов превышает окисляемость каспийской воды всего лишь в 3-4 раза. Это указывает, что подавляющая часть разложения свежего органического детрита происходит в толще воды и в тонкой пленке верхнего слоя. Характерным для всего Каспия является увеличение ОВ в осадках от Северного Каспия к Южному, а во взвесах всех рек, наоборот, от Южного к Северному, так как взвеси Волги содержат $C_{орг}$ 4% и более, а Куры - всего лишь около 0,5%; в связи с тем, что Волга дренирует почвенные покровы низменностей, а кавказские реки имеют горный характер, их взвеси беднее органическим веществом.

Изучение ОВ осадков и взвесей Каспийского моря показало, что в Северном Каспии снижение биогенных элементов в водной среде, взвесах и осадках вызывало и, возможно, будет вызывать уменьшение продуктивности водоема, а увеличение ОВ Южного Каспия за счет нефтепродуктов, выбрасываемых грязевыми сопками, может оказать пагубное влияние на жизнь бентоса и планктона, так как происходит загрязнение не только осадков, но и всей водной толщи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батулин В.П., Копылова Е.К. Геологический очерк южной и средней частей Каспийского моря. - Сб. "Современные осадки Каспийского моря". М., Изд-во АН СССР, 1956.
2. Бордовский О.К. Органическое вещество современных осадков Каспийского моря. - Океанология, т. 9, вып. 6, 1969.
3. Бруевич С.В. Некоторые методы химического исследования грунтов и грунтовых растворов моря. - Труды ГОИН. Сер. Б, вып. 7, 1944.
4. Бруевич С.В., Виноградова Е.Т.

- Биогенные элементы в грунтовых раст-
ворах Северного, Среднего и Южного
Каспия. - ДАН СССР, т. 54, № 5,
1946.
5. Буткевич В.С. О бактериальном на-
селении Каспийского и Азовского морей. -
Микробиология, т. 7, вып. 9-10, 1939.
 6. Гершанович Д.Е., Грундульс З.С.
Взвешенные вещества в водах Север-
ного Каспия. - Труды ВНИРО, т. 65,
1969.
 7. Горшкова Т.И. Исследование детри-
та в воде и грунте северной части
Каспийского моря. - Сб. "Памяти ака-
демика А.Д. Архангельского". М.,
Изд-во АН СССР, 1951.
 8. Горшкова Т.И. Исследование органи-
ческого вещества осадков ильменей
дельты Волги и северной части Кас-
пийского моря. - Докл. ВНИРО, вып. 1,
1952.
 9. Горшкова Т.И. Инструкция по опре-
делению углекислоты карбонатов, органи-
ческого углерода и общего азота.
М., изд. ВНИРО, 1958.
 10. Горшкова Т.И. Карбонаты и органи-
ческое вещество в осадках Среднего
и Южного Каспия. - Труды ВНИРО,
т. 38, 1959.
 11. Горшкова Т.И. Органическое веществ-
во в осадках Балтийского моря и его
биологическое значение. - Труды
ВНИРО, т. 75, 1972.
 12. Гудков М.П., Горшкова Т.И. Изме-
нение содержания органического ве-
щества в осадках Северного Каспия в
связи с падением его уровня. - Труды
ВНИРО, т. 38, 1959.
 13. Зенкевич Л.А. Биология морей СССР.
М., Изд-во АН СССР, 1963.
 14. Катунин Д.Н., Храпунов И.А. Ди-
намика грунтов северной части Кас-
пийского моря. - Изв. Всесоюз. геогр.
о-ва, т. 103, 1971.
 15. Кленова М.В., Ястребова Л.А.
Осадки северной части Каспийского
моря. - Сб. "Современные осадки
Каспийского моря". М., Изд-во АН СССР,
1956.
 16. Леднев В.А. Течения Северного и
Среднего Каспия. М., "Морской тран-
спорт", 1943.
 17. Леонтьев О.К. Рельеф дна и донные
отложения. - Сб. "Каспийское море".
Изд-во МГУ, 1969.
 18. Пахомова А.С. Органическое веществ-
во в донных отложениях Каспийского
моря. - Труды ГОИН, вып. 59, 1961.
 19. Пахомова А.С. Гидрохимический об-
лик Каспийского моря за последние
70 лет. Докт. дис. М., ГОИН, 1972.
 20. Самойлов Я.В. Очередные работы
в области изучения осадочных пород. -
Труды Ин-та прикладной минералогии,
вып. 3, 1923.
 21. Яблонская Е.А. Водная взвесь как
пищевой материал для организмов бен-
тоса Каспийского моря. - Труды
ВНИРО, т. 65, 1969.
 22. Ястребова Л.А. Хлорофилл в морских
осадках. - Труды ВНИРО, т. 5,
1938.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ НА ПРИМЕРЕ СРЕДНЕГО И ЮЖНОГО КАСПИЯ

В 1971–1972 гг. на НИС "Поиск" в южной и средней частях Каспийского моря было отобрано 10 колонок донных отложений (около 100 проб) с целью изучения особенностей накопления и преобразования органического вещества в иловых водах. Колонки были взяты в различных частях Среднего и Южного Каспия и на разделяющем их Апшеронском пороге (см. рисунок).

В геологическом отношении указанные части Каспийского моря различаются между собой и состоят из резко различных геоструктурных элементов.

Изученный участок Среднего Каспия представляет собой южную часть Терско-Каспийского прогиба – Северо-Апшеронскую впадину, которая частично выражена в рельефе в виде южной впадины Среднего Каспия. Изученный широтный разрез пересекает осевую зону Терско-Каспийского прогиба с запада от геосинклинального борта на восток к платформенному борту, причем последний наложен на западные погруженные склоны карабогазгольского свода. Южный Каспий расположен в пределах альпийской складчатой области и является крупной зоной активного современного опускания и развития грязевого вулканизма. По своему геоструктурному положению – это крупная межгорная впадина, однако некоторые черты строения земной коры и, в частности, отсутствие гранитного слоя и мощная осадочная толща (свыше 20 км) показывают, что это весьма своеобразная депрессионная зона, которая отличается от типичных межгорных впадин [2].

Апшеронский порог является выражением в рельефе Апшероно-Прибалханской зоны поднятий – соединительного звена между складками Апшеронского архипелага и Прибалханской зоны. По плиоценовым отложениям – это относительно приподнятый участок по сравнению с Южно-Каспийской впадиной. Кровля отложений среднего плиоцена залегает здесь на глубине 1,5–2 км. Зона Апшеронского порога характеризуется повышенной гидродинамической активностью придонных вод, в результате чего здесь отсутствуют новейшие отложения.

Вскрываемая в глубоководных (за пределами глубин 100 м) частях Каспийского моря толща донных отложений по комплексу литологических и палеонтологических данных расчленяется на четыре горизонта [2]. Верхняя часть большинства колонок складывается серыми и зеленовато-серыми слабоизвестковыми, алевроитово-глинистыми и мелкоалевритовыми илами. На востоке Южного Каспия это светло-серые известковистые илы. Находимые в этой толще макро- и микрофауны позволяют относить ее к новокаспийскому ярусу. Залегающие ниже верхнехвалынские отложения делятся на три горизонта. Верхний из них – мангышлакский горизонт – отлагался в условиях, когда Каспий находился в регрессивной фазе и уровень моря был на 30–40 м ниже современного. Осадки этого горизонта слагаются слабоизвестковыми алевроитово-глинистыми и мелкоалевритовыми илами буровато-серого цвета.

Отложения мангышлакского горизонта залегают на образованиях дагестанского горизонта, которые отлагались в эпоху верхнехвалынской трансгрессии. Этот горизонт представлен тонкозернистыми глинистыми и слабоизвестковыми глинистыми илами бурого цвета. В ряде случаев для этих илов характерны

Местоположение станций в Каспийском море
(цифры на изолиниях - глубина в м)

включения мелких галек размером от 1 до 10 мм. И наконец, наиболее древними отложениями, вскрытыми при отборе проб илов, являются отложения дербентского горизонта верхнехвалынского времени, которые, видимо, так же, как и мангышлакские слои, отлагались в эпоху низкого стояния уровня моря. Они представлены серыми и буровато-серыми алевроитово-глинистыми и мелкоалевритовыми илами.

Исследованию подвергались иловые воды, отжатые из образцов илов, из колонок, отобранных в средней части Каспийского моря на восточном шельфе и в глубоководной части, на Апшеронском пороге и в южной части, на восточном шельфе и в глубоководных районах. Всего было исследовано около 100 образцов илов, из которых получено 52 пробы иловых вод. Илы отжимали с помощью гидравлического пресса при давлении 150 атм в прессформе диаметром 50 мм (т.е. давление на образец составляло 202 кг/см^2) с фильтрующими прокладками из специально обработанного кварцевого песка и бумажных фильтров с синей лентой, обеспечивающих прозрачность получаемых растворов.

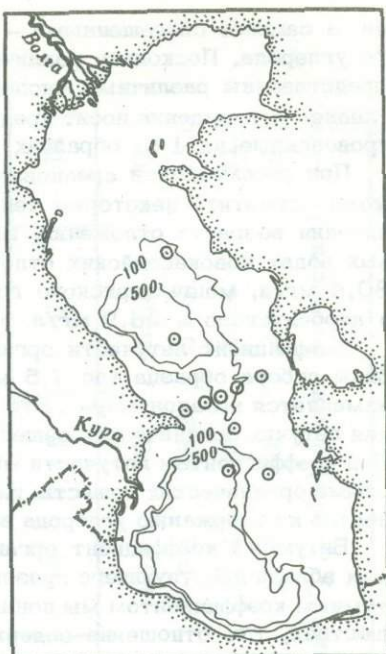
Анализы иловой воды проводились по методике, принятой в ИГиРГИ для анализа природных вод [1] и доработанной применительно к малым объемам исследуемого раствора. Концентрации веществ рассчитывали как в мг/л, так и в мг/100 г исходного ила. Были изучены общее содержание углерода органического вещества, нелетучих и летучих компонентов (по разности между общим содержанием и содержанием нелетучих), концентрации жирных кислот, углерода битумных соединений. До последнего времени содержание в иловых водах общего углерода, включая летучие компоненты, и углерода битумных соединений оставалось неизученным из-за отсутствия методики их определения. Только в 1973 г. Д.Ш. Новосельцева и др. [3], применяя методику ИГиРГИ, впервые опубликовали характеристику этих величин (общее содержание органического углерода составляет от 30 до 150 мг/л). Применявшиеся методы отжима и анализа иловых вод позволили свести к минимуму ошибки за счет попадания случайных загрязнений (например, из прокладок прессформ) и за счет длительного хранения проб.

Рассмотрение полученного аналитического материала позволило сделать первые выводы о наблюдаемых закономерностях изменения состава и свойств органических веществ иловых вод.

Иловые воды новокаспийских отложений в целом значительно богаче органическим веществом, в том числе и слабыми органическими кислотами, чем иловые воды верхнехвалыньских отложений. Среднезвешенное содержание органического углерода в иловых водах новокаспийских отложений (29 проб) составляет 108,2 мг/л; в иловых водах верхнехвалыньских отложений (23 пробы) - 65,6 мг/л для отложений мангышлакского горизонта, 73,9 мг/л для отложений дагестанского горизонта и 93,9 мг/л для отложений дербентского горизонта (см. таблицу).

Такие изменения содержания органического вещества в иловой воде хорошо согласуются с аналогичным характером изменения содержания органических веществ в осадках и с условиями отложения осадков в периоды трансгрессий и регрессий.

В верхнехвалыньских отложениях самыми обедненными органическим веществом являются иловые воды мангышлакского горизонта - 65,5 мг/л углеро-



да, а самыми обогащенными – дербентского – 93,3 мг/л общего органического углерода. Поскольку различные горизонты верхнехвалынских отложений представлены различным числом проб и охарактеризованы неравномерно, последнее утверждение носит предварительный характер. Работы в 1973–1974 гг., проведенные на 143 образцах, подтвердили эти выводы.

При рассмотрении средневзвешенных содержаний слабых органических кислот можно отметить некоторую тенденцию к снижению их содержаний по мере увеличения возраста отложений, из которых отжимались иловые воды. Так, в иловых водах новокаспийских отложений среднее их содержание составляло 80,4 мг/л, мангышлакского горизонта – 44,0 мг/л, дагестанского – 27 мг/л и дербентского – 26,9 мг/л (см. таблицу).

Коэффициент летучести органических веществ иловых вод не зависит от глубины отбора образца (до 7,5 м) и по мере увеличения глубины отбора пробы изменяется незакономерно. Это позволяет предположить, что вертикальная миграция летучих органических веществ в пределах изученных разрезов незначительна. Под коэффициентом летучести мы понимаем долю летучих компонентов в общей сумме органических веществ, т.е. отношение содержания углерода летучих компонентов к содержанию углерода всей суммы органических веществ иловых вод.

Битумный коэффициент органических веществ иловых вод в образцах, взятых вблизи действующего грязевого вулкана (ст. 9), выше (см. таблицу). (Под битумным коэффициентом мы понимаем долю битумных соединений в нелетучих веществах, т.е. отношение содержания углерода битумных соединений к содержанию углерода нелетучих органических веществ.)

В Южном Каспии битумный коэффициент нелетучих органических веществ иловых вод уменьшается в направлении от отложений новокаспийского яруса к верхнехвалынским отложениям (см. таблицу). В верхнехвалынских отложениях наименее битуминизировано органическое вещество в иловых водах мангышлакского горизонта, которые, как уже указывалось, содержат и минимальные количества органических веществ. Битумный коэффициент нелетучих органических веществ практически одинаков по всему разрезу. Наблюдаются только два исключения.

1. В иловых водах из илов мангышлакского горизонта на ст. 7 высокий битумный коэффициент (25%) при относительно низком абсолютном содержании битума (5,6 мг/л) позволяет предположить, что в данном случае в изучаемых отложениях идут интенсивные процессы битуминизации органического вещества, и битумные вещества в иловых водах в основном сингенетичны илам, из которых воды получены.

2. В дербентском горизонте на той же станции битумные коэффициенты еще более высокие (около 89%), а абсолютные содержания водорастворимого битума в иловой воде достигают 38,6 мг/л. Можно думать, что обнаруженный в иловой воде водорастворимый битумоид в этом случае имеет скорее всего эпигенетичный характер по отношению к илам, из которых были получены иловые воды.

Изучение органических веществ в иловых водах сопровождалось параллельным изучением так называемых остаточных водорастворимых веществ, т.е. водорастворимых органических веществ, содержащихся в пробе уплотненного ила. В настоящее время эти работы еще продолжаются, но уже первые результаты показали, что такое изучение имеет совершенно определенный интерес и может оказаться весьма полезным при решении некоторых вопросов о возможных источниках миграционноспособных органических веществ в ископаемых осадках.

Изучение водорастворимых органических веществ уплотненных илов (остаточных веществ) потребовало разработки методики этих исследований. Была разработана методика экстракции этих веществ в аппаратах Сокслета емкостью 100 мл с укороченным сифоном, что обеспечивало большую оборачиваемость жидкости. Экстракцию проводили до полного извлечения всех водорастворимых органических веществ. Полнота экстракции устанавливалась аналитически по отсутствию органических веществ в пробе жидкости из средней части аппарата. Следует отметить, что применение для проверки полноты экстракции люминесцентного метода ненадежно, так как произведенная нами

Характеристика органических веществ иловых вод

Возраст отложений	Число проб	Содержание С, мг/л								
		общего			нелетучих компонентов			битумоидов		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
Новокаспий	29	36,9	166,6	108,2	20,1	81,8	53,0	0	19	7,2
Мангышлак	14	43,5	78,7	65,6	22,4	56,0	38,1	0	5,6	2,3
Дагестан	5	53,8	76,3	73,9	34,8	57,4	42,0	4,8	8,8	2,6
Дербент	4	76,3	136,6	93,9	43,2	85,7	66,2	0	38,6	12,0

Окончание таблицы

Возраст отложений	Число проб	Жирные кислоты, мг/л			К _б , %			К _л , %		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
Новокаспий	29	18,0	180,0	80,4	0	62,6	16,7	0	59,2	32,6
Мангышлак	14	18,0	66,0	44,0	0	25	9,1	28,8	51,6	43,0
Дагестан	5	21,0	36,0	27,0	8,6	16	11,2	0	63,4	31,7
Дербент	4	21,0	36,0	26,9	0	89,3	26,5	0	43,5	26,1

Примечание. I - минимальное, II - максимальное, III - среднее содержание; К_л - коэффициент летучести; К_б - битумный коэффициент.

проверка показала, что отсутствие люминесценции далеко не всегда совпадало с отсутствием органических веществ в исследуемой пробе жидкости.

Полученный раствор анализировали по схеме, принятой в ИГиРГИ для анализа природных вод, с упрощениями, вызванными малыми объемами растворов. На первых этапах работы мы считали необходимым определение содержания только основных компонентов раствора (общее содержание органического углерода, летучих и нелетучих компонентов и жирных кислот). Объем исследований может быть в будущем существенно увеличен.

Концентрации водорастворимых веществ выражали в мг/100 г исходного ила, что позволило провести сравнение с результатами анализа соответствующих иловых вод. Было изучено 18 образцов ила, отобранных на разных глубинах из разновозрастных отложений как в шельфовой, так и в глубоководной частях моря.

Проведенные исследования позволили впервые провести сопоставление состава и количества водорастворимых органических веществ, отжимаемых в иловую воду и оставшихся в уплотненном иле. Водорастворимые органические вещества уплотненных илов и иловых вод, полученные из одного и того же образца, несколько различны по составу. Первые относительно более обогащены летучими компонентами и обеднены нелетучими. Возможно, это частично связано с процессами разложения органических веществ в твердой фазе в процессе экстракции илов водой при температуре -60°C .

Распределение водорастворимых органических и неорганических веществ между иловой водой и твердой фазой (уплотненным илом) существенно различно. Количество органических веществ, перешедших в иловую воду при уплотнении илов, не превышало 10% от всей суммы водорастворимых органических веществ, содержащихся в исходном иле. В то же время количество хлора, перешедшего в иловую воду в условиях того же опыта, т.е. при давлении 202 кг/см^2 , было выше 70% от исходного суммарного содержания его в иле (71–76%). Следовательно, водорастворимые органические вещества проявляют явно выраженную тенденцию к накоплению в твердой фазе, а хлор – к удалению с иловой водой.

Содержание водорастворимых органических веществ в уплотненном иле новокаспийских отложений выше, чем в уплотненном иле верхнехвалынских, т.е. совпадает с тем, что наблюдалось в иловых водах тех же отложений. Абсолютные количества водорастворимых органических веществ в уплотненных илах, в отличие от иловых вод, закономерно уменьшаются от новокаспийских к дербентским (средневзвешенные значения):

Отложения	Содержание, мг/100 г исходного ила
Новокаспийские	86,3
Мангышлакские	47,7
Дагестанские	39,0
Дербентские	16,7

Относительная доля органических веществ, переходящих в иловую воду при отжатии, от всей суммы водорастворимых органических веществ несколько возрастает по мере увеличения возраста отложений (от 2% в новокаспийских отложениях до 9% в дербентских), что, вероятно, зависит от состава и строения исходного органического вещества, захороняющегося в различных условиях осадконакопления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барс Б.А., Коган С.С. Методическое руководство по исследованию органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей. М., "Недра", 1973.
2. Лебедев Л.И., Маев Е.Г., Бордовский О.К., Кулакова Л.С. Осадки Каспийского моря. М., "Наука", 1973.
3. Новосельцева Д.Ш., Мясникова И.П., Симоненко В.Ф. Растворенное органическое вещество, выделяющееся с водной фазой на различных этапах уплотнения осадков. – Сб. "Проблема поровых растворов в геологии". Мяснск, 1973.

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О СОДЕРЖАНИИ ИОДА ВО ФРАКЦИЯХ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОННЫХ ОСАДКОВ

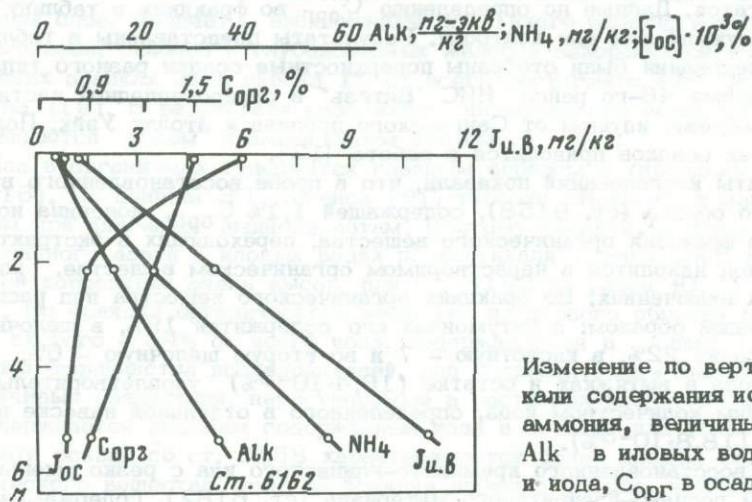
В результате изучения содержания иода в осадках многих морей и океанов было получено общее представление о закономерностях его распределения. Наблюдалась сложная зависимость между содержанием иода и органического вещества в осадках, обусловленная глубиной океана и связанной с ней степенью метаморфизации органического вещества, достигшего дна, характером осадков, их физико-химическими параметрами, гранулометрическим составом, распространением в них организмов-концентраторов иода и т.д.

Анализ данных о происходящем перераспределении иода между жидкой и твердой фазами осадка в процессе диагенеза позволил судить не только о связи иода с органическим веществом, но и об обогащении иодом иловой воды в процессе разрушения органического вещества (см. рисунок) [18].

В связи с этим представляло интерес выяснение роли органического вещества в целом и его отдельных компонентов в процессе накопления иода современными морскими осадками. Сведений в литературе по этому вопросу очень мало, несмотря на то что органическое вещество в настоящее время является предметом тщательного изучения [1, 3, 14, 15, 20].

В основу метода выделения фракций органического вещества был положен метод И.В. Тюрина для определения состава гумуса почв, описанный М.М. Кононовой [10]. Методика должна была по возможности исключить потери элементов при выделении фракций органического вещества и переход их из минеральной части осадка. С учетом этого метод был модифицирован И.И. Волковым и Л.С. Фоминой [5] применительно к специфике морских осадков и в таком варианте был использован нами.

Для изучения были выделены следующие фракции органического вещества: спирто-бензольная (битумоиды), щелочные (две) и солянокислая. Битумоиды извлекались при полной экстракции их смесью спирта и бензола (1:1) в



Содержание иода во фракциях группового состава органического вещества, выделенных из осадков Тихого океана

Фракция	Ст. 6158, глубина 490 м $C_{орг} = 1,1\%$		Ст. 6162, глубина 4120 м $C_{орг} = 1,5\%$		Ст. 6174, глубина 5935 м $C_{орг} = 0,34\%$		Ст. 6177, глубина 5400 м $C_{орг} = 0,28\%$	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Битумоиды	3,17	19	5,54	16	0,16	9	0,11	9
Щелочная	3,65	22	3,29	10	0,40	22	0,50	40
Солянокислая	1,08	7	1,32	4	Не обн.	-	Не обн.	-
Щелочная (вторая)	1,01	6	1,28	4	0,90	51	0,45	36
В остатке после всех экстракций	7,49	46	22,40	66	0,32	18	0,18	15
Сумма	16,40	100	33,83	100	1,78	100	1,24	100
Валовое содержание	18,80		39,80		2,17		1,38	

Примечание. I – содержание иода ($10^{-3}\%$) в отдельных фракциях; II – содержание иода, в % от содержания его в сумме фракций.

аппарате Сокслета из навески ила 20–30 г натуральной влажности. После окончания экстракции (обесцвечивание растворителя в экстракторе и более строгий контроль – исчезновение “колечка” от капли растворителя, взятой из экстрактора и испарившейся на часовом стекле) пробу ила ставили в вытяжной шкаф для улетучивания растворителя при комнатной температуре и затем обрабатывали 0,1N NaOH. На другой день щелочной раствор отфильтровывали (первая щелочная вытяжка). После обработки щелочью пробу ила подвергали декальцированию 1N HCl (декальцирование пробы после экстракции битумоидов не проводили, чтобы не затронуть минеральную часть осадка). Раствор отфильтровывали (солянокислая вытяжка) и остаток ила вторично обрабатывали 0,1N NaOH (вторая щелочная вытяжка).

Во всех вытяжках из отдельных аликвот, соответствующим образом подготовленных, определяли углерод по методу Кюппа и иод аналитическим методом [17]. В другой навеске тех же проб осадка определены суммарный иод (после полного разложения пробы сплавлением) и углерод (сжиганием по методу Кюппа). Иод определен также в остатке после всех экстракций, что дает количество иода, связанного с нерастворимым органическим веществом, а также иод, содержащийся в минералах и их жидких включениях. Сходствие, в пределах точности, суммы иода во всех фракциях и в остатке с содержанием его в осадке в целом в известной степени указывает на достоверность полученных результатов. Данные по определению $C_{орг}$ во фракциях в таблицу не включены, они служили нам для контроля. Результаты представлены в таблице.

Для исследования были отобраны поверхностные осадки разного типа, полученные во время 46-го рейса НИС “Витязь” в северо-западной части Тихого океана на разрезе, идущем от Сангарского пролива к атоллу Уэйк. Подробное описание этих осадков приводится в работе [12].

Результаты исследований показали, что в пробе восстановленного вулканотерригенного осадка (ст. 6158), содержащей 1,1% $C_{орг}$, половина иода содержится во фракциях органического вещества, переходящих в экстракты. Остальной иод находится в нерастворимом органическом веществе, минералах и их жидких включениях. Во фракциях органического вещества иод распределяется следующим образом: в битумоидах его содержится 19%, в щелочную вытяжку переходит 22%, в кислотную – 7 и во вторую щелочную – 6%.

Сумма иода в вытяжках и остатке ($16,4 \cdot 10^{-3}\%$) удовлетворительно сходится с общим количеством иода, определенного в отдельной навеске после сплавления ($18,8 \cdot 10^{-3}\%$).

В пробе восстановленного кремнисто-глинистого ила с резко уменьшенным содержанием песчано-алевритового материала (ст. 6162), содержащего 1,5%

$C_{орг}$, только 34% от всего иода переходит в выделенные фракции органического вещества. Больше всего иода в битумоидах – 16%, в первой щелочной вытяжке – 10%, в солянокислой и второй щелочной его содержится одинаковое количество – 4%. По данным Ю.Н. Гурского и Л.А. Гуляевой [8], в битумоидах, выделенных из восстановленных осадков Черного моря, найденное количество иода колебалось в широких пределах, от 1,5 до 0,015%.

В пробах осадков, представленных красными глинами из пелагической части океана (ст. 6174, 6177) с низким содержанием органического вещества (0,3% $C_{орг}$), распределение иода отличалось от распределения его в восстановленных осадках двух предыдущих станций. Основное количество иода (>70%) переходит в щелочные вытяжки. В битумоидах его содержится 9%, в солянокислой вытяжке иод обнаружен не был.

Необходимо отметить, что описанный метод дает вполне надежные результаты для иода в первых двух фракциях: спирто-бензольной и щелочной. Определение иода в последующих фракциях после декальцирования проб очень затрудняется переходом в раствор большого количества солей, возможным переходом иода из минеральной части осадка, а также мешающим действием Fe^{3+} (особенно для проб, представленных красными глинами).

Полученные данные дают некоторое представление о содержании и распределении иода в отдельных фракциях органического вещества. Они показывают, что уже на ранних стадиях преобразования органического вещества обнаруживается связь иода с битумоидами. Природа связи иода в битумоидах не известна, но в литературе на этот счет имеются некоторые указания. В.Э. Левенсон [11], исследуя нефти и твердые битумные образования различных месторождений СССР, где в прошлом было установлено существование морского бассейна, обнаружил в них продукт преобразования диидотирозина и иодопроизводные углеводов.

Как отмечалось ранее, распределение иода во фракциях органического вещества, выделенных из восстановленных осадков, отличается от его распределения во фракциях окисленных осадков. Действительно, если из восстановленных илов, содержащих большие количества иода (18,8 и $39,8 \cdot 10^{-3}\%$), только 54% и меньше переходит во фракции органического вещества, то из окисленных красных глин, содержащих иода только 1,78 и $1,24 \cdot 10^{-3}\%$, его переходит во фракции больше 80% и он главным образом содержится в щелочных вытяжках.

Такие данные не случайны. Роль биогенного и адсорбционного факторов в накоплении и распределении иода отмечалась многими исследователями [4, 7, 21]. Накопление иода в восстановленных осадках в результате привноса с захороненным органическим веществом подтверждает следующее.

1. Максимальное содержание иода в осадках (см. рисунок) наблюдается в поверхностном слое, что объясняется большей долей органического вещества в верхнем слое. Подсчеты, выполненные для Тихого океана, показали, что в осадках шельфов, склонов и глубоководных желобов захороняется 92%, а в пелагических осадках ложа океана 1% от всего достигнутого дна органического вещества [19]. В результате разложения органического вещества иловые воды обогащаются иодом и аммонийным азотом.

Иод в организмах содержится главным образом в тирозинах и тироксине [6, 16]. По данным Э.Т. Дегенса [9], тирозин относится к наименее устойчивым при диагенезе аминокислотам. Поэтому увеличение концентрации иода и аммонийного азота в иловых водах по вертикали закономерно. Коэффициент их прямой корреляции очень высок, для ст. 6162 он равен +0,98.

2. Во фракции органического вещества из первого образца переходит 54%, а из второго – 34% от всего иода, содержащегося в осадке (см. табл.). По мнению большинства исследователей, иод с органическим веществом образует устойчивые соединения, нерастворимые в растворах кислот и щелочей, что подтверждается высоким содержанием иода в остатке ила (50–70%).

Хотя осадки со ст. 6158 характеризуются более низким содержанием органического вещества, иода во фракции перешло больше, чем из осадков со

ст. 6162. Судя по небольшой глубине (490 м), органическое вещество ст. 6158 было мало метаморфизировано.

3. При многократном промывании илов водой (до отрицательной реакции на хлорид-ион) только 3–7% от общего иода переходило в водную вытяжку, что указывает на прочную связь иода в осадке, по-видимому, в виде трудно-растворимых иодорганических соединений.

В красных глинах, бедных органическим веществом, основное количество иода переходит в щелочные вытяжки. Здесь иод находится в виде каких-то соединений, связанных с осадком и растворимых в щелочах. Опыты, проведенные нами ранее, показали, что в водную вытяжку из красных глин переходит более 30% от всего иода в осадке. Таким образом, значительная часть иода в окисленных осадках прочно связана и сравнительно легко переходит в раствор. Этот иод, по-видимому, связан с осадками за счет сорбционных сил. Сорбентом для него в красных глинах является тонкая коллоидная фракция, содержание которой в осадках достигает 70–75% и более [13], а также, видимо, гидроокиси Fe и Mn, обладающие и высокой сорбционной и химической активностью.

Л.Г. Бояринова и др. [2], изучая сорбцию иода илом и сапропелем, показали, что иод извлекается минеральными и органическими сорбентами. На этот процесс оказывают влияние pH раствора (поглощается больше из кислых) и состояние иода в растворе. Иодатные ионы лучше поглощаются илом и сапропелем, чем иодидные, что обусловлено различной степенью диссоциации соответствующих кислот. Расчеты, проведенные нами для среды морских осадков, имеющих окисленный характер ($E_h = (+0,4) \div (+0,6)$ в, pH 7 и ниже), показали, что в этих условиях иодатный ион становится преобладающим.

Б.Я. Розен [19], изучая сорбцию иода различными минеральными сорбентами, в том числе глинами (каолин, монтмориллонит и т.д.), входящими в состав морских илов, также показал, что эти вещества обладают способностью сорбировать иод не менее интенсивно, чем органическое вещество.

В окисленных осадках и иловых водах концентрация иода по вертикали мало меняется. В солянокислой вытяжке иод обнаружен не был, вероятно, иодаты в кислой среде на свету окисляются до элементного иода.

Таким образом, сопоставление количества иода, связанного с органическим веществом осадка (см. таблицу), с содержанием иода в организмах и их детрите [4], составляющем органическое вещество, позволяет предполагать, что иод в осадки окраинных районов океана и морей (шельфы, склоны) может вноситься организмами, при жизни концентрирующими иод. В пелагические же осадки иод, по-видимому, вносится в процессе медленно протекающей седиментации путем сорбции его из водной толщи минеральными частицами, органическим детритом, гидроокисями металлов и т.д. Такие выводы позволяют сделать большой фактический материал по распространению иода в различных литологических типах осадков и иловых водах и экспериментальные данные.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить Т.В. Дроздову и И.И. Волкова за ценные советы при проведении настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Романкевич Е.А. Органическое вещество взвесей и донных осадков морей и океанов. – Сб. "Органическое вещество современных и ископаемых осадков". М., "Наука", 1971.
2. Бояринова Л.Г., Мун А.И., Жаймина Р.Е. О сорбции иода илом и сапропелем. – Изв. АН КазССР. Сер. хим., № 2, 1973.
3. Вассоевич Н.Б. Значение органического вещества в современных и ископаемых осадках. М., "Наука", 1971.
4. Виноградов А.П. Иод в морских илах. – Труды биогеохим. лаб.

- АН СССР, т. 5. М., Изд-во АН СССР, 1939.
5. Волков И.И., Фомина Л.С. Рассеянные элементы в сапропелевых илах Черного моря и их взаимосвязь с органическим веществом. - Литол. и полезн. ископ., № 6, 1971.
 6. Гольдберг Э.Д. Геохимия моря. - "Геохимия литогенеза". М., ИЛ, 1963.
 7. Гуляева Л.А., Иткина Е.С. О миграции галогенов в осадочных породах. - Химия земной коры. Т. 2. Труды геохимической конференции, посвященной столетию со дня рождения В.И.Вернадского. М., Изд-во АН СССР, 1964.
 8. Гурский Ю.Н., Гуляева Л.А. Иод и бром при седиментации и диагенезе современных морских отложений. - Сб. "Геохимия иода и брома в осадочной толще нефтеносных областей". М., изд. ИГиРГИ, 1971.
 9. Дегенс Э.Т. Геохимия осадочных образований. М., "Мир", 1967.
 10. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. М., Изд-во АН СССР, 1963.
 11. Левенсон В.Э. Геохимическая битуминология и ее проблемы. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960.
 12. Лисицына Н.А., Дворецкая О.А. Литологический профиль через северо-западную котловину Тихого океана. - Литол. и полезн. ископ., № 4, 1972.
 13. Лисицын А.П. Осадкообразование в океанах. М., "Наука", 1974.
 14. Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. М., "Наука", 1964.
 15. Манская С.М., Дроздова Т.В. Органическое вещество осадочных пород. - Сб. "Органическое вещество современных и ископаемых осадков". М., "Наука", 1971.
 16. Мохнач В.О. Соединения иода с высокополимерами, их антимикробные и лечебные свойства. М., Изд-во АН СССР, 1962.
 17. Павлова Г.А., Шишкина О.В. Метод определения иода в иловых водах. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 67, 1964.
 18. Павлова Г.А., Шишкина О.В. Распределение иода в осадках Тихого океана и накопление его в иловых водах в процессе их метаморфизации. - Геохимия, № 7, 1974.
 19. Розен Б.Я. Адсорбция иода и брома из водных растворов на минеральных адсорбентах. - ДАН СССР, т. 81, № 2, 1951.
 20. Романкевич Е.А. Биоорганический состав взвеси и донных осадков северо-западной части Тихого океана. - Сб. "Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения". М., "Наука", 1974.
 21. Шишкина О.В., Павлова Г.А., Быкова В.С. Геохимия галогенов в морских и океанических осадках и иловых водах. М., "Наука", 1969.

**НОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИРИТНОЙ СЕРЫ
В МОРСКИХ ОСАДКАХ**

Определение различных форм соединений серы в морских осадках и осадочных породах – один из сложнейших случаев фазового химического анализа. Первой и по сути единственной схемой анализа форм серы в осадках и осадочных породах, применяемой в настоящее время также и для изотопных исследований, является метод, разработанный Э.А. Остроумовым [5]. Последовательное выделение из одной навески материала сульфидной, сульфатной, элементной, пиритной и органической форм серы – единственно правильное решение для получения достоверных и воспроизводимых результатов.

Позднее методика определения различных форм соединений серы была несколько модернизирована [2]; весовое окончание определений сульфатной, пиритной и органической серы было заменено объемным иодометрическим, что повысило точность и чувствительность метода и несколько облегчило его. Однако определение серы в настоящее время – один из самых трудоемких анализов и занимает большое количество времени.

Данная работа посвящена определению серы пирита в морских осадках, которые являются наиболее продолжительным по времени. Существующие методы определения пиритной серы в присутствии органической разделяются на окислительные и восстановительные. При окислительной методике пиритную серу окисляют до сульфата, стараясь не затрагивать органические производные серы. Для этого при анализе современных осадков, осадочных пород и углей применяют в основном метод Повелла и Парра [5, 10, 11]. При восстановительной методике пиритную серу переводят в H_2S , также не затрагивая органической серы. При анализе современных осадков для этой цели был применен метод с бромистоводородной кислотой в присутствии Hg и Sn [5]. Для определения пиритной серы в углях был также применен этот метод [6] и метод с HBr и Hg [7].

Кроме того, известны методы определения пиритной серы углей в среде соляной кислоты, где в качестве восстановителей использовали металлическое Sn [12], металлический Zn и $SnCl_2$ [8], металлические Zn и Cr [11].

Принято считать, что восстановительные методы определения пиритной серы не затрагивают органических производных серы. При соблюдении определенных условий [10] окисление пиритной серы азотной кислотой также практически не затрагивает органической серы, что позволяет окислительным методом получать результаты, сходящиеся с результатами восстановительных методов. Основным достоинством восстановительных методов является их быстрота, что в совокупности с быстрым и точным иодометрическим определением выделяющегося H_2S делает их более предпочтительными по сравнению с окислительным методом.

Продолжая исследования по применению металлического хрома и раствора хлорида двухвалентного хрома в качестве восстановителей для превращения различных форм серы в сероводород [3, 4], мы применили их для определения пиритной серы.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на приборе (см. рисунок), описанном ранее [3, 6]. Для вытеснения образующегося сероводорода применяли двуокись углерода, получаемую в аппарате Кипфа. Поглощение сероводорода проводили раствором ацетата кадмия.

Для изучения количественной стороны процесса разложения пирита с выделением H_2S были приготовлены искусственные смеси с различным содержанием пиритной серы. Смеси готовили из тщательно растертых образцов пирита и циркона перетираем в яшмовой ступке в различных соотношениях. В образцах было определено содержание сульфатной и пиритной серы. Сульфатную серу определяли в фильтрате после обработки навески образца разбавленной соляной кислотой [5], содержание пиритной серы определяли в нерастворимом остатке после окисления по Аллену и Бишофу [6], разлагая материал азотной кислотой и раствором Zn_2 в CCl_4 . Окончание определения проводили параллельно весовым и объемным методом [2, 5]. Одновременно в образцах было определено содержание общей серы. Установленные содержания сульфатной и пиритной серы в этих образцах приведены в табл. 1.

Исследования были начаты с применением металлического хрома. Навески образцов искусственных смесей пирита помещали в реакционную колбу прибора (см. рисунок). Прибавляли несколько миллилитров пиридина и этанола и присоединяли колбу к прибору. Поглотители H_2S заполняли раствором ацетата кадмия. Между аппаратом для разложения и поглотителями установили промывную колбу, заполненную дистиллированной водой для улавливания хлористого водорода. После сборки прибор продували током CO_2 для удаления из него воздуха, заливали в капельную воронку соляную кислоту и, открыв кран, прибавляли кислоту в реакционную колбу прибора. После прибавления кислоты кран закрывали и устанавливали постоянный ток CO_2 . По окончании отгонки образовавшийся в приемнике сульфид переводили в подкисленный соляной кислотой титрованный раствор иода и определение заканчивали иодометрически.

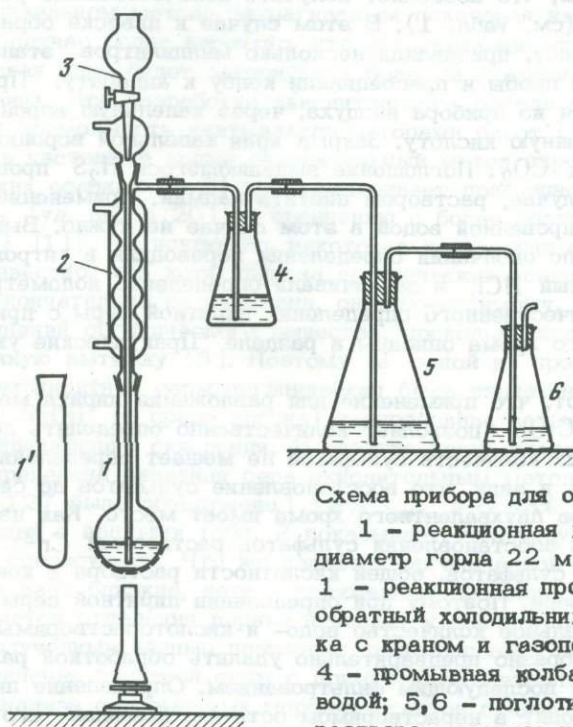


Схема прибора для определения пиритной серы

- 1 - реакционная колба (объем 150 мл, диаметр горла 22 мм, высота 230 мм);
- 1' - реакционная пробирка; 2 - шариковый обратный холодильник; 3 - капельная воронка с краном и газоподводящей трубкой;
- 4 - промывная колба с дистиллированной водой; 5, 6 - поглотители H_2S , заполняемые раствором ацетата кадмия

Таблица 1

Определение пиритной серы в образцах искусственных смесей

Установлено содержание серы, %		Найдено пиритной серы (%) с применением	
сульфатной	пиритной	металлического Cr	раствора CrCl ₂
0,075	4,95	4,94	4,92
0,032	1,91	1,91	1,82
0,023	0,48	0,50	0,50
0,018	0,08	0,09	0,09
0,017	0,04	0,05	-

Опытным путем было установлено, что применение для разложения пирита перегнанной HCl (уд. вес 1,12) приводит к медленному разложению его даже при нагревании, что объясняется малой скоростью растворения металлического Cr. В этом случае процесс разложения пирита затягивается на несколько часов и при высоком содержании его разложение не количественное.

При применении концентрированной HCl (уд. вес 1,19) разложение пирита начинается уже на холоду, при нагревании протекает интенсивно, и независимо от содержания пирита в образце при нагревании до кипения количественно происходит в течение 50–60 мин. Таким образом, условия количественного определения пиритной серы с применением металлического хрома аналогичны условиям определения элементарной серы [3, 4]. В оптимальных условиях, описанных в разделе "Практические указания", на синтетических смесях пирита и ширкона были получены количественные результаты (см. табл. 1).

При применении раствора хлорида двухвалентного хрома для определения серы пирита было установлено, что в солянокислом растворе разложение пирита начинается на холоду и протекает со значительной скоростью, однако при нагревании процесс ускоряется, что позволяет получить количественные результаты в течение 40–50 мин. (см. табл. 1). В этом случае к навеске образца, помещенной в реакционную колбу, прибавляли несколько миллилитров этанола для улучшения смачиваемости пробы и присоединяли колбу к аппарату. Пропускали ток CO₂ для удаления из прибора воздуха, через капельную воронку вводили раствор CrCl₂ и соляную кислоту. Закрыв кран капельной воронки, устанавливали постоянный ток CO₂. Поглощение выделяющегося H₂S проводили, как и в предыдущем случае, раствором ацетата кадмия. Применение промывной склянки с дистиллированной водой в этом случае не нужно. Выделившийся в поглотителе кадмий по окончании определения переводили в титрованный раствор иода, подкисленный HCl, и заканчивали определение иодометрически. Подробно условия количественного определения пиритной серы с применением хлорида двухвалентного хрома описаны в разделе "Практические указания".

Данные табл. 1 показывают, что применение для разложения пирита металлического хрома и раствора CrCl₂ позволяет количественно определять серу пирита. Присутствие небольших количеств сульфатов не мешает определению пирита. Однако следует иметь в виду, что восстановление сульфатов до сероводорода с помощью растворов двухвалентного хрома имеет место. Как известно [1], скорость и степень восстановления сульфатов растворами Cr²⁺ зависит от концентрации самих сульфатов, общей кислотности раствора и концентрации ионов Cr²⁺ в растворе. Поэтому при определении пиритной серы в образцах, содержащих значительное количество водо- и кислоторастворимых сульфатов, последние целесообразно предварительно удалить обработкой разбавленной HCl при нагревании с последующим фильтрованием. Определение пиритной серы в этом случае проводят в нерастворимом остатке, помещая его в реакционную колбу вместе с фильтром.

При наличии в образцах элементной серы она также должна быть предварительно отделена, так как металлический хром и хлорид хрома(II) в сернистой среде количественно восстанавливают элементную серу до H_2S [4].

Наиболее сложным вопросом при определении форм серы в осадочных образованиях является раздельное определение пиритной и органической серы. Нами было поставлено специальное исследование по изучению возможности определения пиритной серы в морских осадках в присутствии органических производных серы восстановительными методами с применением металлического Cr и раствора $CrCl_2$. Для исследования были выбраны пробы осадков Черного моря с различным содержанием пиритной и органической серы (табл. 2). В этих пробах содержание пиритной и органической серы было определено по принятой в настоящее время окислительной методике [2, 5]. Параллельно содержание пиритной серы в этих образцах было определено восстановительными методами. В остатках после отгонки пиритной серы органически связанная сера была определена после перевода ее в сульфаты исчерпывающим окислением [5]. Результаты этих исследований приведены в табл. 2 и показывают удовлетворительную сходимость данных, полученных окислительным и восстановительными методами.

Следует, однако, обратить внимание на более высокие значения органической серы, полученные восстановительными методами, для проб с повышенным ее содержанием (пробы ст. 1567, 1572, 1573, 7127). Содержание пиритной серы в этих пробах, полученное по восстановительной методике, соответственно понижено. Объяснение этого факта может быть двояким. С одной стороны, можно предположить, что восстановительные методы в применении к современным морским осадкам не дают полного значения пиритной серы, что часть пирита остается неразложенной. Проверка этой возможности была проведена путем повторной обработки пробы дополнительной порцией восстановителя и продолжением отгонки сероводорода сверх времени, необходимого на определение. В обоих случаях в течение 1 часа было получено дополнительное количество сероводорода, соответствующее 0,01% пиритной серы (при общем ее содержании около 1%), что практически не отражается на результатах. С другой стороны, нельзя исключить, что как при восстановительном, так и при окислительном методе затрагивается некоторая часть органической серы. В этом случае более вероятно, что при окислении пробы азотной кислотой органическая сера будет затронута в большей степени, чем в восстановительных условиях. При разработке окислительного метода определения пиритной серы такая возможность учитывалась авторами работ [9, 10]. Поскольку применяемый в настоящее время окислительный метод определения пиритной серы в морских осадках [2, 5] предусматривает применение более концентрированной HNO_3 (уд. вес 1,20) по сравнению с более поздними рекомендациями (уд. вес 1,15) [11], то исключить некоторое извлечение органической серы нельзя.

Известно, что хотя природа органических соединений серы в морских осадках окончательно не выяснена, они, по-видимому, входят в состав гуминовых соединений органического вещества, поскольку количественно извлекаются в щелочную вытяжку [5]. Поэтому в одной из проб (ст. 7127) перед определением пиритной серы органическая была извлечена двукратной обработкой 0,1N $NaOH$ (в среде аргона) и определена затем в щелочной вытяжке после исчерпывающего окисления. В остатке после извлечения органической серы была определена пиритная сера окислительным методом. Таким путем в пробе ст. 7127 было обнаружено 1,19% $S_{пир}$ и 0,33% $S_{орг}$. Сравнение полученных значений с данными табл. 2 показывает, что результаты по пиритной сере хорошо согласуются. Что же касается органической серы, то восстановительный метод дает близкие, хотя и пониженные значения, в то время как окислительный метод отделения пирита приводит к значительно заниженным результатам.

Полученные данные позволяют рекомендовать восстановительные методы определения пиритной серы с применением металлического Cr и раствора $CrCl_2$ для анализа современных морских осадков с целью определения пиритной серы и отделения ее от органической.

Таблица 2

Определение пиритной и органической серы в пробах осадков

Номер станции, горизонт	Окислительный метод [2, 5]		
	I	II	III
4751, 70-87 см	0,63	0,05	0,68
1572, 25-30 см	0,64	0,11	0,75
7127; 20-25 см	1,21	0,16	1,37
1567, 161-163 см	1,82	0,15	1,97
1573, 25-30 см	1,80	0,16	1,96

Примечание. I - содержание пиритной серы, II - органической, III - суммарное.

Практические указания. При анализе соединений серы в морских осадках определение пиритной серы проводят в остатке после удаления из пробы серы моносульфида, сульфатной и элементной серы [2, 5]. Для определения пиритной серы фильтр с нерастворимым остатком после экстракции элементной серы ацетоном извлекают из экстрактора Червякова, помещают в бюкс и высушивают до полного удаления ацетона.

Затем пробу вместе с фильтром помещают в реакционную колбу аппарата для разложения (см. рисунок) и приступают к определению пиритной серы.

Для определения органической серы используют нерастворимый остаток после отгонки пиритной серы в виде H_2S . При этом реакционную колбу отнимают от аппарата, обмывают газоподводящую трубку водой. Нерастворимый остаток в колбе отфильтровывают через фильтр "белая лента", промывают несколько раз дистиллированной водой, подкисленной несколькими каплями HCl , отмывая осадок от ионов хрома. Осадок на фильтре, содержащий органическую серу, подвергают полному окислению и проводят определение органической серы, как это рекомендовано [2, 5].

Определение пиритной серы с применением металлического Cg . Желательно, чтобы в пробе, поступающей на определение, было не более 15 мг $S_{пир}$.

К пробе, помещенной в реакционную колбу, приливают -5 мл пиридина (предварительно перегнанного), 10-12 мл этилового спирта, перемешивают и прибавляют 1,5 г металлического Cg в виде крупки или чешуек.

Присоединяют реакционную колбу к аппарату с заполненными поглотителями и пропускают ток CO_2 для вытеснения воздуха в течение 3-5 мин. Затем, прекратив ток CO_2 и открыв кран, через капельную воронку вводят в реакционную колбу 70 мл концентрированной HCl (уд. вес 1,19). Устанавливают постоянный ток CO_2 в поглотителях 60-80 пузырьков в 1 мин. Содержимое колбы нагревают до кипения и поддерживают слабое кипение в течение 40-45 мин. Затем нагревают до кипения содержимое промывной колбы и пропускают CO_2 еще 5 мин. Окончание процесса и полноту отгонки H_2S контролируют с помощью свинцовой бумажки, для чего отсоединяют поглотители.

Для поглощения H_2S в первую поглотительную колбу наливают 25-30 мл раствора ацетата кадмия [25 г $(CH_3COO)_2Cd \cdot H_2O$ и 1 мл CH_3COOH растворяют в 1 л воды] и разбавляют водой до 80-90 мл; во вторую поглотительную колбу (контрольную) вводят 15 мл того же раствора ацетата кадмия, разбавленного водой до 50-60 мл и добавляют 2 мл CH_3COOH . В промывную колбу помещают 70 мл дистиллированной воды, предварительно прокипяченной для удаления кислорода и охлажденной в токе CO_2 .

Восстановительные методы

с металлическим Cr

с раствором CrCl_2

с металлическим Cr			с раствором CrCl_2		
I	II	III	I	II	III
0,65	0,06	0,71	0,69	0,05	0,74
0,51	0,19	0,70	0,55	0,18	0,73
1,13	-	-	1,16	0,26	1,42
1,72	0,19	1,91	1,76	0,23	1,99
1,68	0,25	1,93	1,79	0,26	2,05

По окончании восстановления поглотительную колбу, содержащую сульфид кадмия, отсоединяют, кусочком беззольного фильтра стирают сульфид, приставший к газоподводящей трубке, и перемешав, медленно вливают содержимое колбы в подкисленный соляной кислотой титрованный раствор иода. Избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата. 1 мл 0,02 N раствора J_2 соответствует 0,32 мг S. При определении менее 2 мг S лучше пользоваться 0,01 N раствором иода.

При применении метода с металлическим хромом обязательно проведение глухого опыта для определения серы, содержащейся в хrome.

Определение пиритной серы с применением раствора CrCl_2 . Раствор CrCl_2 получают восстановлением раствора CrCl_3 (ч.д.а.), содержащего 40–50 мг Cr в 1 мл и подкисленного до 0,5 N по HCl, на амальгмированном цинке [1] в редукторе Джонса или в цилиндрической делительной воронке объемом 0,5 л. В редуктор, заполненный амальгмированным цинком и залитый дистиллированной водой, прибавляют раствор хлорного хрома, приводят раствор хрома в соприкосновение с цинком и дают постоять до получения чисто-голубого раствора. Для определения используют заведомый избыток раствора CrCl_2 в количестве 1–2 г в расчете на хром, чтобы разложение пирита происходило быстро. При использовании для определения раствора CrCl_2 проведение глухого опыта не обязательно, так как он практически серы не содержит.

К пробе, помещенной в реакционную колбу, приливают 10–12 мл этилового спирта и перемешивают. Присоединяют колбу к аппарату для восстановления с присоединенными поглотителями, но без промывной колбы и дают ток CO_2 для вытеснения из прибора воздуха. Через 3–5 мин., прекратив ток CO_2 , через капельную воронку в реакционную колбу вводят 50 мл раствора CrCl_2 и затем 20 мл HCl (уд.вес 1,19). Устанавливают постоянный ток CO_2 в поглотителях 60–80 пузырьков в 1 мин. Процесс ведут первые 10–15 мин. в зависимости от интенсивности выделения H_2S на холоду, а затем нагревают до кипения содержимое колбы и слабо кипятят 30–40 мин. Далее поступают, как указано выше при применении метода с металлическим хромом.

Выводы

1. Установлено, что в солянокислой среде металлический хром и раствор хлорида двухвалентного хрома количественно разлагают пирит с выделением сероводорода. На этой основе предложены новые методы определения серы пирита.

2. Установлено, что органически связанная сера современных морских осадков практически не затрагивается в условиях количественного определения пиррита. На этой основе предложены новые методы определения пирритной серы в морских осадках и отделения ее от органической серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А.И. Применение соединений двухвалентного хрома в аналитической химии. М., Изд-во ВИНТИ, 1960.
2. Волков И.И. Определение различных соединений серы в морских осадках. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 33, 1959.
3. Волков И.И., Жабина Н.Н. Определение свободной серы восстановлением до сероводорода с помощью металлического хрома. - Ж.аналит.хим., т. 26, № 2, 1971.
4. Волков И.И., Жабина Н.Н. Определение элементной серы восстановлением до сероводорода при помощи металлического хрома и раствора соли двухвалентного хрома. - Сб. "Химический анализ морских осадков". М., "Наука", 1975.
5. Остроумов Э.А. Метод определения форм соединений серы в отложениях Черного моря. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 7, 1953.
6. Остроумов Э.А., Иванов-Эмин Б.Н. Методы определения серы. М.-Л., Госгеолиздат, 1945.
7. Bartsch A. Schnellmethode zur Bestimmung des Sulfidschwefels in Schwefelkies. - Chem.-Ztg., Bd. 43, N 1, 1919.
8. Mantel W., Radmacher W. Bestimmung des Pyritschwefels in Steinkohlen. - Glückauf, Bd. 73, 1937.
9. Powell A.R. Determination of sulfur forms in coal. - Ind. Eng. Chem., v.12, 1920.
10. Powell A.R., Parr S.W. Über die Form, in welcher der Schwefel in die Kohle vorkommt. Bull. Univ. Illinois, N 111, 1919.
11. Radmacher W., Mohrauer P. Die Bestimmung des Pyritschwefels in festen Brennstoffen. - Glückauf, Bd. 89, 1953.
12. Treadwell F.P. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. 2. Wien, 1939.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ В МОРСКИХ ОСАДКАХ

Элементарная (свободная) сера является обязательным продуктом превращения соединений серы в морских осадках при развитии в них сульфатредуцирующих процессов. Для определения элементарной серы в морских осадках используются весовые, объемные и фотометрические методы [2, 5, 8], после предварительной экстракции ее ацетоном. В последнее время наиболее распространенным был метод определения восстановлением элементарной серы до H_2S после предварительного окисления ее до сульфатов с объемным иодометрическим окончанием [1]. Этот метод многократно проверен, дает хорошие результаты, но не лишен недостатков. Основным недостатком его является необходимость предварительного окисления свободной серы, что, с одной стороны, увеличивает продолжительность определения, с другой — делает невозможным применение его в условиях судовой лаборатории, так как для окисления применяется смесь Br_2 и CCl_4 в среде концентрированной HNO_3 .

С целью улучшения метода нами было проведено исследование по применению раствора $CrCl_2$ для восстановления элементарной серы. Было установлено, что раствор $CrCl_2$ количественно восстанавливает S^0 до сероводорода в широком диапазоне кислотности солянокислого раствора, и был предложен новый метод определения элементарной серы с иодометрическим и фотометрическим окончанием [3]. Определение элементарной серы восстановлением до H_2S раствором $CrCl_2$ проводят в специальном приборе, предварительно удалив ацетон из аликвотной порции раствора упариванием в реакционном сосуде; в качестве растворителя серы после упаривания применяется пиридин, а для улучшения смачивания ее этанол; процесс восстановления проводят при нагревании до кипения; время, необходимое на проведение восстановления, — 45–50 мин. При проведении указанной работы было установлено, что восстановление количественно проходит при комнатной температуре, однако время, необходимое для определения, увеличивается до 1,5–2 час.

Последующие исследования, проведенные нами, показали, что метод определения малых количеств элементарной серы с применением в качестве восстановителя раствора хлорида двухвалентного хрома может быть значительно упрощен и ускорен.

Экспериментальная часть

Восстановление элементарной серы до H_2S проводили в приборе, показанном на рис. 1. Прибор состоит из двух одинаковых пробирок — реакционной и поглотительной. Диаметр пробирок 3 см, высота — 17–18 см. Пробирки закрыты стеклянными притертыми пробками с газоподводящей и газоотводящей трубками, первая доходит почти до дна пробирки. Вместо пробирки в качестве поглотительного сосуда можно использовать мерную колбу емкостью 25 или 50 мл, в которой по окончании восстановления проводят реакцию образования метиленовой голубой. Образующийся H_2S вытесняли двуокисью углерода из аппарата Киппа. Для поглощения выделяющегося сероводорода применяли раствор ацетата цинка.

Стандартный раствор элементарной серы готовили из препарата особой чистоты (ТУ 6-09-2546-72), растворяя точную навеску в ацетоне.

Раствор CrCl_2 получали восстановлением раствора CrCl_3 (ч.д.а.), содержащего 40-50 мг Cr^{3+} в 1 мл, на амальгамированном цинке в редукторе Джонса. Раствор CrCl_2 можно также получать, используя цилиндрическую делительную воронку объемом 0,5 л. В редуктор, заполненный амальгамированным цинком и залитый дистиллированной водой, прибавляли раствор CrCl_3 , подкисленный 0,5 N HCl. Приводили раствор CrCl_3 в соприкосновение с амальгамированным цинком и давали постоять до получения чисто-голубого раствора.

Вначале были поставлены опыты для выяснения возможности проведения количественного восстановления S^0 на холоду и без добавления пиридина в реакционный сосуд. Для этого аликвотную часть стандартного раствора элементарной серы в ацетоне (80 мкг) помещали в реакционную пробирку для восстановления, растворитель удаляли выпариванием досуха на водяной бане. В пробирку приливали этанол, добавляли HCl; присоединяли к поглотительной пробирке. Через прибор пропускали ток CO_2 и затем при помощи грушевидной воронки, присоединяемой на каучуке, в реакционную пробирку приливали раствор CrCl_2 .

Восстановление элементарной серы начиналось сразу же после введения раствора CrCl_2 . Время, необходимое для восстановления серы и полной отгонки образовавшегося H_2S , составляет 15-20 мин., что показано на рис. 2.

Для изучения количественной стороны процесса восстановления аликвотные части ацетонового стандартного раствора элементарной серы отбирали в реакционную пробирку, ацетон удаляли выпариванием и затем проводили определение, как описано в разделе "Практические указания". Результаты количественного определения микрограммовых количеств элементарной серы даны в табл. 1. Фотометрическое определение в виде метиленовой голубой проводили в рекомендованных условиях [6, 7]. Ошибка определения не выходит за пределы, допускаемых при фотометрии.

Таким образом установлено, что при определении микрограммовых количеств элементарной серы введение пиридина в реакционный сосуд является излишним. Сокращается значительно и время, необходимое для проведения определения. Последнее объясняется не кинетическими особенностями реакции восстановления, а значительным уменьшением объема реакционного аппарата, что позволяет быстрее вытеснить образовавшийся H_2S током CO_2 в поглотительный сосуд.

Необходимость удаления ацетона перед иодометрическим окончанием определения H_2S диктуется его мешающим влиянием из-за взаимодействия с иодом. Мы не имеем литературных данных о влиянии ацетона на реакцию образования и на светопоглощение растворов метиленовой голубой. Поэтому этот вопрос был исследован специально.

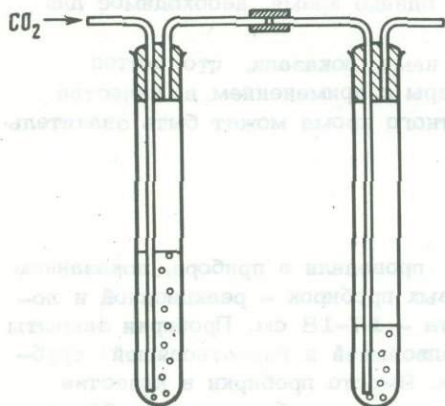


Рис. 1. Прибор для восстановления микроколичеств элементарной серы до сероводорода

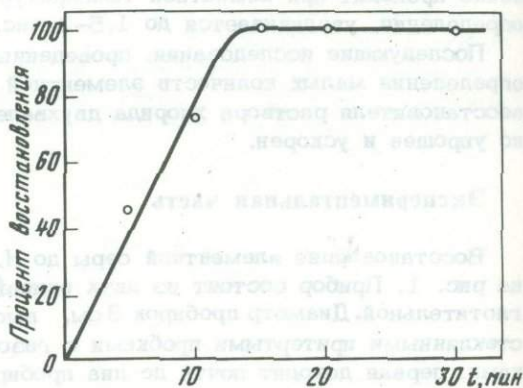


Рис. 2. Время, необходимое для восстановления элементарной серы

Таблица 1

Фотометрическое определение элементной серы восстановлением до сероводорода с помощью Cr^{2+} в присутствии этанола*

Элементарная сера, мкг		Ошибка	
взято	найдено	мкг	%
8	7,4	-0,6	-7,5
8	7,4	-0,6	-7,5
24	22,8	-1,2	-5,0
24	24,7	+0,7	+2,9
40	38,9	-1,1	-2,8
40	40,6	+0,6	+1,5
56	56,6	+0,6	+1,1
56	58,5	+2,5	+4,5
80	83,4	+3,4	+4,3
80	76,5	-3,5	-4,4
104	105,8	+1,8	+1,7
104	102,5	-1,5	-1,3

* Ацетон во всех опытах упарен.

Таблица 2

Фотометрическое определение элементной серы восстановлением до сероводорода с помощью Cr^{2+} в присутствии 10 мл ацетона

Элементарная сера, мкг		Ошибка	
взято	найдено	мкг	%
8	9,6	+1,6	+20,0
8	8,8	+0,8	+10,0
24	25,6	+1,6	+6,6
24	26,0	+2,0	+8,3
40	42,0	+2,0	+5,0
40	44,0	+4,0	+10,0
56	58,0	+2,0	+3,5
56	59,7	+3,7	+6,6
80	84,0	+4,0	+5,0
80	85,9	+5,9	+5,2
104	106,7	+2,7	+2,6
104	98,0	-6,0	-5,8

В две мерные колбы с определенным и одинаковым количеством серы в форме сульфида после выявления окраски метиленовой голубой вводили соответственно 0,5 и 1 мл ацетона, в третьей колбе был раствор сравнения (ацетон не добавляли). Кривые светопоглощения были сняты на спектрофотометре "Спектроном-204". В другой серии опытов реакция образования метиленовой голубой проводилась в присутствии ацетона и без него (контроль). Результаты этих опытов показали, что присутствие ацетона не оказывает влияния на реакцию образования метиленовой голубой и не меняет светопоглощения растворов метиленовой голубой, так как молярные коэффициенты светопоглощения в опытах с ацетоном и без него оставались практически одинаковыми.

После этого было исследовано влияние ацетона на процесс восстановления элементной серы раствором CrCl_2 при проведении реакции на холоду.

Аликвотную часть стандартного раствора элементной серы в ацетоне вводили в реакционную пробирку (см. рис. 1), доводили ацетоном до 10 мл, прибавляли необходимое количество HCl , пропускали ток CO_2 через грушевидную воронку добавляли раствор CrCl_2 и проводили восстановление в течение 20 мин. Результаты опытов представлены в табл. 2. Таким образом восстановление микроколичеств элементной серы раствором CrCl_2 до H_2S и последующее фотометрическое определение можно проводить без предварительного удаления ацетона.

Определение элементной серы указанным методом было проведено в пробах морских осадков и результаты сопоставлены с данными других методов (табл. 3). Данные таблицы показывают, что разработанный метод можно рекомендовать для практической работы.

Практические указания. Подготовку пробы к определению элементной серы в морских осадках проводят рекомендованными методами [2, 5]. После удаления серы моносульфида и сульфатов серу экстрагируют в аппаратах Червякова ацетоном. По окончании экстракции ацетоновый раствор элементной серы переводят в мерную колбу и доводят до метки ацетоном.

Аликвотную часть ацетонового раствора, содержащую не более 100 мкг S, помещают в реакционную пробирку (см. рис. 1). Приливают 10 мл перегнанной HCl (уд. вес 1,12) и присоединяют к поглотительной пробирке (или к

Таблица 3

Определение элементной серы в пробах осадков Черного моря и Тихого океана

Номер станции, горизонт	S (%), определенная с CrCl_2	
	при нагревании [3]	на холоду из ацетонового раствора
1621, 22-25 см	0,016	0,016
1573, 25-30 см	0,009	0,009
1567, 161-163 см	0,008	0,007
667, 210-225 см	0,006	0,006
664, 310-320 см	0,003	0,002

мерной колбе емкостью 25 или 50 мл) с поглотительным раствором. Прибор продувают 1-2 мин. током CO_2 , и через грушевидную воронку приливают 10 мл раствора CrCl_2 . Устанавливают ток CO_2 в поглотителе 60 пузырьков в 1 мин. Отгонку H_2S проводят на холоду в течение 20-30 мин. Окончание процесса восстановления S^0 и отгонки H_2S контролируют по запаху или с помощью свинцовой бумажки, для чего отсоединяют поглотительный сосуд. Приготовление раствора CrCl_2 описано выше.

В качестве поглотителя H_2S применяют 10-15 мл раствора ацетата цинка [50 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 10 \text{ г } \text{CH}_3\text{COONa} + 0,05 \text{ г } \text{NaCl}$] растворяют в 1 л дистиллированной воды. Раствор отфильтровывают на следующий день после приготовления.

По окончании восстановления пробирку, содержащую сульфид цинка, отсоединяют и через газоподводящую трубку из пипетки приливают 8 мл диметил-п-фенилендиамина. Содержимое пробирки быстро перемешивают круговыми движениями. Недостаточное перемешивание может снизить выход метиленового голубого. Сразу же после перемешивания приливают 2 мл раствора железо-аммонийных квасцов. Пробку с трубками заменяют на обычную и содержимое пробирки встряхивают в течение 30 сек. Такое перемешивание необходимо, так как после добавления раствора диметил-п-фенилендиамина часть сероводорода переходит в газовую фазу. После образования метиленового синего содержимое пробирки переводят в мерную колбу на 25 или 100 мл в зависимости от интенсивности получившейся окраски, доводят водой до метки и перемешивают. На стадии образования метиленового синего и при колориметрировании оптимальная температура раствора около 20°C . С повышением температуры выход метиленового голубого понижается. Окраска полностью развивается в течение 15 мин., после чего устойчива несколько часов, если раствор хранится при неярком освещении.

Через 15-20 мин. исследуемый раствор фотометрируют в фотоколориметре в кювете 10 мм при красном светофильтре ($\lambda = 670 \text{ мкм}$) с водой в качестве раствора сравнения. Содержание S находят по калибровочному графику. Калибровочный график строят, используя титрованный раствор сульфида натрия и прибавляя все реактивы в указанных количествах. Для построения калибровочного графика мы использовали стандартный раствор сульфата. Определенные количества серы сульфата мы восстанавливали до H_2S ранее разработанным методом [4], поглощая H_2S раствором ацетата цинка, и далее проводили определение, как описано выше. Калибровочный график можно построить на стандартном растворе элементной серы в ацетоне, проведя восстановление ее указанным в настоящем сообщении методом без удаления ацетона. Обычно удобно иметь два калибровочных графика; один для количества серы от 0 до 16 мкг, другой от 0 до 100 мкг. В первом случае раствор переводят в мерную колбу на 25 мл, во втором - на 100 мл.

Раствор диметил-п-фенилендиамина сернокислого готовят, взмучивая 0,25 г реактива с 25 мл воды. После охлаждения добавляют 100 мл H_2SO_4 (уд. вес. 1,84). Охлаждают и доводят в мерной колбе на 0,5 л водой до метки.

Раствор железо-аммонийных квасцов готовят, смешивая 25 г $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ с 5 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,84), и затем осторожно доливают до 200 мл водой.

Выводы

1. Разработан быстрый фотометрический метод определения микрограммовых количеств элементной серы восстановлением ее на холоду раствором хлорида двухвалентного хрома.

2. Установлено, что при определении элементной серы в виде метиленовой голубой ацетон не мешает определению.

3. Методы проверены на стандартном растворе элементной серы и при анализе морских осадков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков И.И. Определение свободной серы восстановлением до сероводорода. - Ж. аналит. хим., т. 14, № 5, 1959.
2. Волков И.И. Определение различных соединений серы в морских осадках. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 33, 1959.
3. Волков И.И., Жабина Н.Н. Определение элементной серы восстановлением до сероводорода при помощи хлорида хрома(II). - Ж.аналит.хим., т. 30, № 8, 1975.
4. Волков И.И., Остроумов Э.А. Определение сульфатов восстановлением их до сероводорода. - Ж. аналит. хим., т. 13, № 6, 1958.
5. Остроумов Э.А. Метод определения форм соединений серы в отложениях Черного моря. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 7, 1953.
6. Паттерсон Г.Д. Сера. - Сб. "Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов". Под ред. А.И. Бусева. М., ИЛ, 1963.
7. Gustafsson L. Determination of ultramicro amounts of sulphate as methylene blue. I. The colour reaction. - Talanta, v. 4, N 4, 1960.
8. Kaplan I.K., Emery K.O., Rittenberg S.C. The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off Southern California. - Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 27, 1963.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Существующие методы добычи магния основываются в большинстве своем на осаждении солей магния из морской воды и растворов океанского типа различными реагентами, что загрязняет конечный продукт; кроме того, эти методы связаны, как правило, с длительным отстоем и фильтрацией.

Известны также методы осаждения гидроксида магния электролизом (в основном это работы лабораторного характера) [1-3]. Кроме того, для извлечения осажденной гидроксида магния используется метод флотации; в частности, Хидемото [4] флотировал воздух при повышенном давлении и температуре гидроксида магния, предварительно осажденную путем щелочной обработки раствора.

В своей работе мы объединили процесс электролизного осаждения гидроксида магния из раствора с флотацией ее водородом, выделяющимся также в результате электролиза. Оба процесса протекают одновременно. Изучались условия оптимального извлечения гидроксида магния в процессе электрофлотации. Кроме того, исследовалась возможность использования этого метода для очистки морской воды от загрязнения ее металлами.

Схема лабораторной установки для изучения электрофлотации приведена на рис. 1. Электролизер состоял из катодной и анодной камер с помещенными в них графитовыми электродами. Камеры разделялись вертикальной ионообменной мембраной. Поскольку электроды непараллельны, плотность тока на катоде убывает справа налево. Развивающееся в результате этого перемешивание католита частично устраняется перегородкой 6.

Перед опытом анодную камеру заполняли 5-10%-ным раствором едкого натра, а катодную - морской водой. Под действием постоянного тока на катоде происходит разложение воды с образованием ионов гидроксидов и газообразного водорода. В результате в катодной части электролизера выделяются частички гидроксида магния, которые транспортируются пузырьками водорода к поверхности, где образуется гелеобразная пена. Первые порции пены появляются, когда католит принимает pH 10. В нашем опыте на это затрачивалась 1 мин. при силе тока 2а. В дальнейшем pH сохранялся постоянным в течение всего времени, необходимого для практически полного выделения гидроксида, и только тогда резко увеличивался. Пену сгребали с поверхности

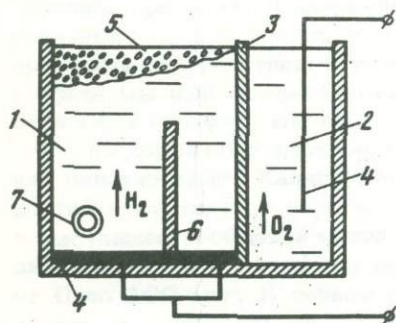


Рис. 1. Электрофлотационная ячейка
1 - католит; 2 - анолит; 3 - ионообменная мембрана; 4 - электроды; 5 - пена; 6 - перегородка; 7 - штуцер

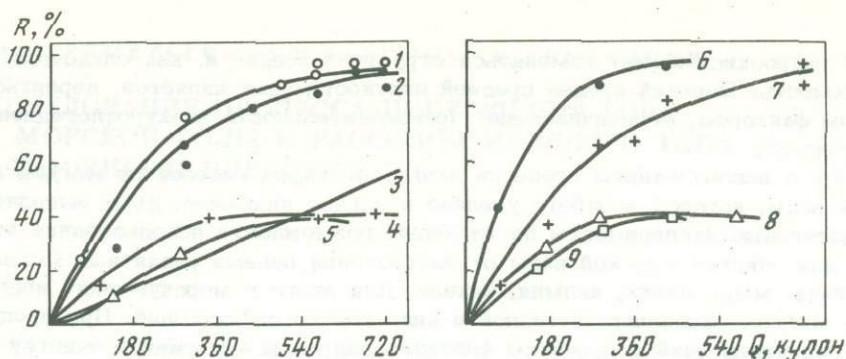


Рис. 2. Зависимость степени флотации (R) микроэлементов и магния из морской воды (кривые 1,2,3,6,7) и 0,5N раствора хлорида натрия (кривые 4,5,8,9) от количества пропущенного электричества (Q)

1, 5 - медь; 2, 4 - свинец; 3 - магний; 6, 9 - кадмий; 7, 8 - никель

шпателем и промывали на фильтре. По разности веса влажного и высушенного осадка определяли содержание в пенном продукте гидроокиси магния и воды. Осадок на фильтре растворяли в небольшой порции соляной кислоты и по данным трилонометрического титрования полученного раствора определяли загрязнение продукта кальцием. Степень извлечения и выход гидроокиси магния по току рассчитывали по результатам трилонометрического определения в католите после флотации.

Анализ пенного продукта показал, что в основном он состоит из воды (96-95 вес.%) и гидроокиси магния (4-5 вес.%). Таким образом, пена по плотности близка к стуженной пухле, которую получают длительным отстаиванием в присутствии коагулянтов [1].

Другой положительной особенностью пены является то, что она легко фильтруется и отмывается от хлоридов. При получении гидроокиси магния из океанской воды электрофлотацией в ванне с графитовым катодом и анионообменной мембраной основной примесью является кальций - 1,5-2% в пересчете на окислы. Степень загрязнения кальцием сильно уменьшается, если использовать декарбонизированную воду [1].

На степень электрофлотации и выход гидроокиси магния по току в пенный продукт влияет плотность тока, частота удаления пены с поверхности. Было замечено, что если пену не удалять, то при выделении из морской воды более 50% магния выход по току резко снижается. Этот факт можно объяснить, во-первых, разрушением пены из-за того, что увеличивается объем верхнего продукта и все большая часть его попадает в зону интенсивного перемешивания и остается в объеме раствора, и, во-вторых, разрушением пены под действием собственной тяжести.

В результате большого числа опытов было установлено, что в диапазоне средних плотностей тока 7-9 а/дм² выход гидроокиси магния по току в пену не зависит от плотности тока и составляет 85-95%. Этот факт прежде всего говорит о том, что свежесаждаемая гидроокись магния обладает высокой флотуемостью, тогда как предварительно осажденная флотируется слабо. Это позволяет проводить процесс электрофлотации при обычной температуре и давлении, в отличие от флотации воздухом [4]. С другой стороны, высокие значения выходов по току обусловлены фактическим отсутствием побочных реакций на катоде.

При значениях средней плотности тока выше 9 а/дм² выход гидроокиси магния по току уменьшается, и при плотности тока 15 а/дм² пена не образуется вовсе, а гидроокись равномерно распределяется по всему объему жидкости. Уменьшение выхода можно объяснить увеличением перемешивания католита с ростом плотности тока. Кроме того, при увеличении скорости обра-

зования гидроокиси может изменяться структура осадка и, как следствие, его флотированность. Верхний предел средней плотности тока является, вероятно, основным фактором, ограничивающим производительность электрофлотационной установки.

Наряду с исследованием процесса электрофлотации гидроокиси магния из морской воды, которой в работе уделено основное внимание, нами выполнены предварительные эксперименты по изучению возможности использования этого метода для очистки морской воды от загрязнения ионами различных металлов: свинца, меди, цинка, кадмия, никеля. Для этого в морскую воду вводили 1 и 10 мкг/мл-указанных металлов в виде растворов их солей. При пропускании тока через ячейку процессы флотации гидроокиси магния и очистки воды протекали одновременно.

На рисунке 2 приведены зависимости степени извлечения металлов от количества пропущенного электричества.

Процесс флотации хорошо описывается уравнением вида

$$R = 1 - e^{-KC/V}, \quad (1)$$

где R — степень извлечения металлов в пену; Q — количество пропущенного электричества; K — константа пропорциональности.

Кривые на рис. 2 рассчитаны по уравнению (1), которое может быть получено, если предположить, что количество металла, извлекаемого гидроокисью магния, пропорционально его концентрации в растворе. В пользу этого предположения свидетельствует факт независимости степени извлечения от начальной концентрации металлов в растворе.

Сейчас исследуется возможность использования электрофлотации гидроокиси магния как способа предварительного концентрирования микроэлементов морской воды при их последующем атомно-абсорбционном определении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Здановский А.Б. Галургия. Л., "Химия", 1972.
2. Тосикару М. Электролитическое выделение гидроокиси магния. — Нихон сию гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, т. 18, № 6, 1965; РЖХим, 1966.
3. Chauhan D.A., Shuka B.K., Datar D.S. Pure magnesium hydroxide by electrolysis of aqueous. — Trans. Soc. Adv. Electrochem., Sci. Techn., т.3, N 3, 1968.
4. Hidemoto S. Verfahren zur Flotation von Magnesiumhydroxyd. — Патент ФРГ №1197824 (1963); РЖ"Горное дело", 1967.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ БОРА ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ И РАССОЛОВ МОРСКОГО ТИПА ГИДРООКИСЬЮ ЦИРКОНИЯ

Извлечение бора из морской воды и рассолов морского типа с целью его концентрирования и аналитического определения представляет собой сложную задачу. Трудности связаны с малой концентрацией бора в растворе и наличием в нем больших количеств других солей. В этих условиях органические анионообменные смолы [5] недостаточно селективны. При исследовании сорбционных свойств гидроксилсодержащих неорганических сорбентов – некоторых труднорастворимых гидроокисей – было установлено, что гидроокись циркония обладает высокой сорбционной емкостью и селективностью к бору [2, 4].

Задача данной работы – изучение механизма поглощения бора гидроокисью циркония и определение оптимальных условий ведения процесса.

Изучение влияния условий синтеза гидроокиси циркония на ее сорбционную емкость по бору показало, что максимальной емкостью обладает гидроокись, осажденная из концентрированного раствора хлорокиси циркония $1N$ раствором аммиака при $pH 8$.

Известно, что гидроокиси и некоторые другие аморфные осадки могут быть гранулированы действием низких температур (от 0 до $-20^{\circ}C$). В гранулированной форме они могут быть использованы в сорбционных колонках. Как показали проведенные опыты, гидроокись циркония гранулируется замораживанием при $-10^{\circ}C$, причем емкость осадка по бору в результате гранулирования не уменьшается.

Одним из основных факторов, влияющих на сорбционную способность гидроокиси металлов, является кислотность раствора, из которого ведется поглощение. При изменении кислотности может измениться тип диссоциации амфотерных гидроокисей, а нередко и форма нахождения сорбируемых из раствора ионов [7].

Нами изучалась зависимость сорбционной емкости гидроокиси циркония от pH в различных средах: морской воде, рапе Сиваша различной солености и растворах борной кислоты с той же концентрацией бора, что и в природных рассолах (контрольные опыты). Величину pH в контрольных опытах регулировали, добавляя едкий натр или соляную кислоту.

Как видно из рис. 1, все кривые проходят через максимум при $pH 8$. Известно, что форма нахождения бора в растворе в большой степени зависит от pH [6], и в области $pH 7,5-9,5$ преобладающей формой являются тетраборатионы. По нашему мнению, наличие максимума на кривых обусловлено поглощением при $pH 8$ полиборатных анионов. Снижение сорбционной емкости как в кислой, так и в щелочной области связано с изменением состояния боратных анионов в растворе: при $pH < 7$ преобладающей формой являются анионы борной кислоты H_2BO_3 , при $pH > 9$ – анионы метабората BO_2^- . Необходимо отметить, что значение pH для максимальной сорбционной емкости гидроокиси циркония практически совпадает с pH морской воды ($pH 8,2$) и рассолов Сиваша ($pH 8,0$ и $7,7$), т.е. для достижения максимальной емкости не требуется корректирования pH раствора. Из рис. 1 видно также, что уменьшение сорбционной емкости гидроокиси циркония в морской воде и рапе по сравнению

с растворами борной кислоты невелико и составляет 5–20%. Это свидетельствует о достаточно высокой селективности сорбента к бору.

Было установлено также, что сорбционная емкость гидроокиси циркония практически не зависит от температуры в интервале от 14 до 50°C. При 70°C сорбционная емкость уменьшается, что связано, по всей вероятности, со старением гидроокиси циркония и потерей сорбционно-активных OH-групп [3].

Высокая сорбционная емкость, селективность, независимость емкости по бору от температуры в пределах 14–50°C косвенно указывает на то, что извлечение бора гидроокисью циркония происходит в результате химического взаимодействия и образования борноциркониевых соединений.

С целью проверки этого предположения был исследован механизм процесса поглощения борат-ионов гидроокисью циркония с применением физико-химических методов.

На рисунке 2 представлена диаграмма состав – свойства в системе $ZrOCl_2 - H_3BO_3 - NaOH$, полученная по методу изомолярных серий. Наличие выраженного максимума на кривых 1 и 2 свидетельствует о химическом взаимодействии компонентов при мольном соотношении в растворе $Zr : B = 1 : 2$. Размытый характер максимума (кривая 3) указывают на образование фаз переменного состава (твердых растворов) [8].

Состав твердых фаз был определен методом Скрейнмакерса. В качестве исходных растворов использовали растворы борной кислоты и хлорокиси циркония, мольное отношение циркония к бору в которых составляло 1:10; 1:8; 1:6; 1:4; 1:2,4; 1:1,2. Едкий натр добавляли до pH ~ 8. Было установлено, что твердые фазы представляют собой комплексные оксигидрособоратоцирконаты натрия переменного состава, отношение Zr к B в которых меняется от 1:1,7 до 1:2,8 вследствие замещения OH-групп тетраборат-ионами.

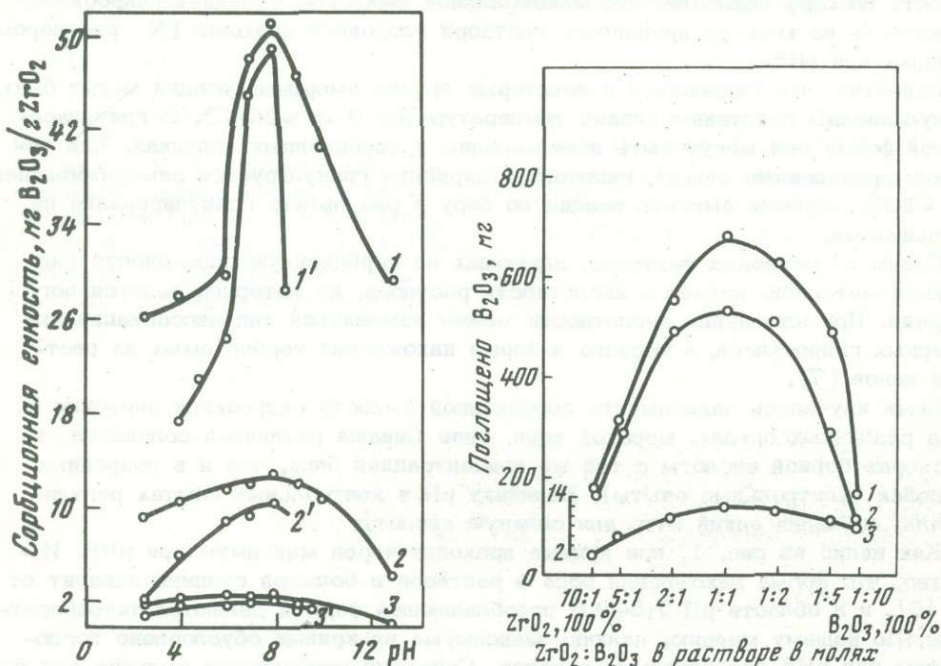


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости гидроокиси циркония по бору от pH в рапе Сиваша (1,2), морской воде (3) и в растворах борной кислоты (1' – 3')

Концентрация B_2O_3 , мг/л: 1,1' – 276,9; 2,2' – 57,7; 3,3' – 8,3; концентрация суммы солей, г/л: 1 – 356,4; 2 – 105,0; 3 – 18,4

Рис. 2. Диаграмма соосаждения бора с гидроокисью циркония, построенная по методу изомолярных серий

Сумма концентраций $ZrO_2 + B_2O_3$ в молях: 1,2–0,15; 3–0,005; pH: 1,3–8; 2–10

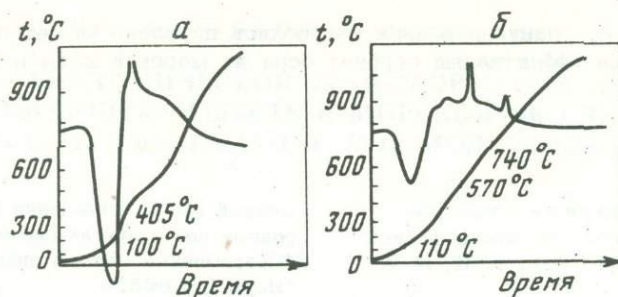
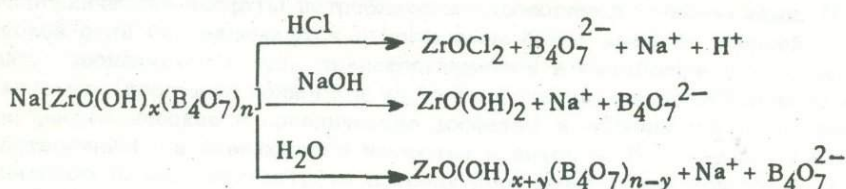


Рис. 3. Термограммы гидроокиси циркония (а) и продукта сорбции бора гидроокисью циркония (б)

На рисунке 3 представлены данные дифференциально-термического анализа твердых фаз¹. На кривых нагревания исходной гидроокиси циркония и осадка, насыщенного бором, наблюдается эндотермический эффект при 100–110°C, обусловленный дегидратацией соединений. Экзоэффект при 405°C на кривой нагревания гидроокиси циркония вызван кристаллизацией низкотемпературной двуокиси циркония. На термограмме осадка с бором он отсутствует, но имеются два дополнительных экзоэффекта при 570 и 740°C, что свидетельствует об образовании в процессе поглощения бора гидроокисью циркония новой фазы.

Были сняты также инфракрасные спектры гидроокиси циркония и продуктов сорбции на спектрометре UR-10 в области частот 400–2000 см⁻¹. Для приготовления образцов использовалась методика растирания с вазелиновым маслом. ИК-спектры осадков с бором отличаются от спектра исходной гидроокиси циркония тем, что в них отсутствуют полосы поглощения в области 400–700 см⁻¹. Частоты полос поглощения сорбированных боратных анионов наблюдаются в области 950–1200 см⁻¹. Согласно данным [1], эта область частот характеризует колебания связей В–О (ОН) с координационным числом бора 3 и 4 и указывает, по-видимому, на наличие в осадке тетраборат-ионов В₄О₇²⁻, в которых два атома бора имеют координационное число 3, а два других характеризуются координационным числом 4. Таким образом, данные ИК-спектров согласуются с предположением о том, что из раствора при рН ~ 8 гидроокисью циркония поглощаются в основном тетраборатные анионы. Аналогичный характер сорбции бора предполагается при его поглощении органическими анионитами [6].

При исследовании химической устойчивости полученного в процессе сорбции борноциркониевого соединения было установлено, что оно слабо гидролизуется в воде, растворяется в растворах соляной кислоты, полностью разлагается в растворах едкого натра с образованием исходной гидроокиси циркония:



Раствор едкого натра может служить десорбентом бора, извлеченного гидроокисью циркония. Процесс десорбции бора одновременно представляет собой и процесс регенерации сорбента.

¹ Дифференциально-термические и ИК-спектроскопические исследования были проведены в ИОНХ АН СССР при участии Н.К. Семендяевой, Ю.А. Харитоновой и Л.А. Гоевой.

Таким образом, гранулированная гидроокись циркония может быть использована как весьма эффективный сорбент бора из морской воды и рассолов морского типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власова Е.В., Валяшко М.Г. Инфракрасные спектры поглощения водных боратов. - Ж. неорг. хим., т. 11, № 7, 1966.
2. Жаброва Г.М., Егоров Е.В. Закономерности сорбции ионного обмена на амфотерных окислах и гидроокисях. - Успехи химии, т. 30, № 6, 1961.
3. Зайцев Л.М., Шубина Т.Н. "Старение" гидроокисей циркония. - Изв. АН СССР, Неорг. материалы, т. 2, № 9, 1966.
4. Николаев А.В., Рябинин А.И. К вопросу о выделении бора из морской воды. - ДАН СССР, т. 207, № 1, 1972.
5. Никольский Б.П., Матерова Е.А., Валяшко М.Г., Порывкин Д.С., Грекович А.Л., Анисеева М.Д. Ионообменный метод извлечения бора из природных вод и других растворов. - Сб. "Современные методы анализа". М., "Наука", 1965.
6. Матерова Е.А., Валяшко М.Г., Паршикова Е.В., Евнина С.Б. Исследование боратных растворов методом ионного обмена. - Вестник ЛГУ, т.10, 1961.
7. Мун А.И., Родионова М.А., Лукоцина З.Н. Влияние кислотности раствора на соосаждение борат-ионов с гидроокисями металлов. - Труды Ин-та хим. наук. АН КазССР, т. 36, 1973.
8. Родионова М.А. Соосаждение борат-ионов с гидроокисями металлов. Автореф. канд. дис. Алма-Ата, Ин-т хим. наук. КазССР, 1972.

КИНЕТИКА БИОХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В МОРСКОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ МИКРОСИСТЕМЕ (МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

При изучении загрязнения водной среды основное внимание уделяется антропогенным токсикантам (нефть и нефтепродукты, тяжелые металлы, галогидоуглеводороды) и радиоактивным продуктам [10]. Между тем по своим экологическим последствиям большое значение имеет вызванное антропогенным загрязнением (хозяйственно-бытовые сточные воды и deterгенты) повышение концентрации тех веществ, которые являются естественными компонентами морской воды, но содержатся в ней в незначительных концентрациях и часто являются фактором, лимитирующим развитие организмов низших трофических уровней. Среди этой группы антропогенного загрязнения наибольшее внимание привлекают органические вещества и фосфорсодержащие соединения. Последние являются одной из основных причин эвтрофикации и связанного с ней нарушения экологического равновесия в замкнутых водоемах и эстуариях.

До недавнего времени исследования загрязнения морской воды органическими веществами и фосфорсодержащими соединениями были связаны с определениями биохимического потребления кислорода (БПК), концентраций органического углерода, органического и неорганического фосфора. Однако констатационные исследования не могут служить единственным средством изучения механизма трансформации загрязнений и являться основой для прогнозирования. Они должны дополняться исследованиями кинетики трансформации соединений.

Первые кинетические модели окисления органического вещества, БПК и регенерации фосфатов основывались на чисто химико-кинетических сведениях и принципах. Они представляли собой простые реакции первого порядка [12, 16] или последовательные реакции первого порядка [1, 14, 15]. В этих моделях в явном виде не учитывались основные трансформаторы веществ в морской воде — популяции организмов низших трофических уровней.

В трансформации органических соединений и соединений фосфора принимают участие практически все виды организмов. Органические соединения и неорганические фосфаты потребляются водорослями и бактериями. По трофической цепи они включаются в организмы более высоких уровней — простейшие, зоопланктон и т.д., трансформируются в метаболические выделения организмов (продукты полного и частичного окисления органического вещества, неорганические и органические фосфаты) и включаются в состав косного растворенного и взвешенного вещества — детрита. При автолизе и бактериальном разложении детрита в среду поступают также многочисленные и разнообразные продукты деструкции. Детрит непосредственно утилизируется сравнительно крупными организмами.

Таким образом, трансформация органических соединений и соединений фосфора представляет собой весьма сложную систему взаимодействий химических соединений и популяций организмов. Косвенные, но существенные влияния на трансформацию этих соединений оказывают также взаимодействия между популяциями в сообществе. Важным видом взаимодействий в сообществах признаются биохимические взаимодействия [13]. Сведения о них пока ограничиваются эмпирическим материалом и качественным описанием. Соответствующие

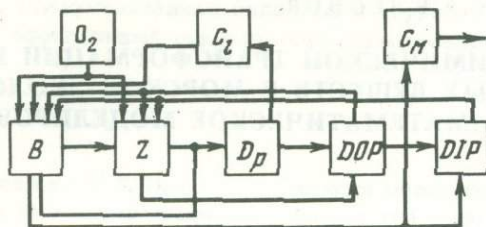


Рис. 1. Блок-схема связей элементов модели трансформации соединений фосфора и потребления кислорода

C_1 , C_M - соответственно лабильное и метаболическое органическое вещество (мг С/л); O_2 - кислород (мг O_2 /л); DIP, DOP - соответственно растворенные неорганический и органический фосфор (мкг P/л); B, Z, Dp - соответственно бактериальный, зоопланктонный и детритный фосфор (мкг P/л)

математические модели практически отсутствуют. Наиболее изученным видом взаимодействия в сообществах являются отношения типа "хищник-жертва", для описания которых в настоящее время имеются хорошо разработанные математические модели.

Описанные в литературе модели касаются лишь отдельных звеньев сложной системы трансформации органического вещества и соединений фосфора в водных экологических системах. В настоящее время стоит задача синтеза комплексных математических моделей целостных эколого-биохимических систем. Попытки построения таких моделей, предпринятые авторами [2, 7], показали, что классические упрощенные модели отдельных - химических и биологических - звеньев системы, будучи сведенными вместе, оказываются недостаточными по своей имитационной способности, особенно если рассматривается переходный процесс при возмущении в виде внесенного загрязнения.

Имитационная недостаточность таких моделей связана с тем, что в них не отражается возможная изменчивость активности популяции, влияние плотности популяции, особенности трансформации веществ и развития популяций при гетерогенном составе химических компонентов с возможной сменой лимитирующего вещества. Учет этих факторов в значительной степени адекватизирует модель и позволяет использовать ее в качестве имитационной. Реализация такой модели дала возможность имитировать с помощью ЭВМ трансформацию органического вещества, соединений фосфора и БПК в морской воде при $18^\circ C$ при концентрациях веществ, близких встречающимся в природных условиях [2].

В настоящей работе эта модель с незначительными уточнениями используется для моделирования функционирования нефотосинтезирующей морской эколого-биохимической микросистемы в широком диапазоне изменений температуры ($5-25^\circ C$) и при залповом загрязнении органическим веществом и соединениями фосфора (органическими и неорганическими). Блок-схема основных связей элементов в этой системе показана на рис. 1.

Соответственно блок-схеме в модели учитывается, что популяции бактерий с биомассой B (в единицах мкг P/л) утилизируют растворенное органическое вещество C_1 (концентрация в единицах мг С/л), растворенные органический (DOP) и неорганический (DIP) фосфор и кислород (O_2). Существенное отличие данной математической модели от тех, которые построены на чисто химико-кинетических представлениях, состоит в том, что в ней учитывается значительно большее число связей элементов в системе и отражается влияние смены лимитанта на динамику системы. Предполагается, что веществом, лимитирующим развитие популяции бактерий, может быть как одно из взаимозаменяемых соединений фосфора (DIP или DOP), так и растворенное органическое вещество. Использовалась гипотеза [8] о стремлении организмов максимизировать

удельную (приходящуюся на единицу биомассы) скорость потребления веществ (P_B)

$$P_B = \frac{d_{10}}{(1 + M_P)(1 + K_4 C_M)},$$

где

$$M_P = \frac{B}{d_1(\text{DIP}) + d_2(\text{DOP})} + \frac{1}{d_3 C_1};$$

C_M - концентрация метаболитов; d_i, K_i - константы.

Отсюда удельные скорости утилизации соединений фосфора (DIP и DOP) бактериями задаются соответственно выражениями

$$P_{\text{DIP}} = \frac{d_{10} d_3 d_1 C_1 (\text{DIP})}{Q}, \quad P_{\text{DOP}} = \frac{d_{10} d_3 d_2 C_1 (\text{DOP})}{Q},$$

где $Q = \{ [d_1(\text{DIP}) + d_2(\text{DOP})] (1 + d_3 C_1) + d_3 C_1 B \} (1 + K_4 C_M)$.

Уравнения скорости потребления субстратов легко преобразуются в классические уравнения Михаэлиса-Ментен и Моно, если переменной является концентрация одного субстрата.

Удельные скорости утилизации неорганического и органического фосфора зоопланктоном (Z) представлены модифицированными уравнениями Моно:

$$P'_{\text{DIP}} = \frac{K_{12}(\text{DIP})}{1 + d_7(\text{DIP})}, \quad P'_{\text{DOP}} = \frac{K_{13}(\text{DOP})}{1 + d_8(\text{DOP})}.$$

Удельная скорость потребления бактерий зоопланктоном (включая простейшие) принимается зависящей от плотности популяции последнего и задается выражением

$$P'_B = \frac{K_5}{1 + Z/d_9 B}.$$

Следовательно, суммарная удельная скорость утилизации отдельных субстратов зоопланктоном представляется в виде

$$P' = P'_B + P'_{\text{DIP}} + P'_{\text{DOP}}.$$

Учитывается, что удельные скорости метаболических выделений организмов - бактерий (L_B) и зоопланктона (L_Z) - определяются удельными скоростями потребления ими субстратов:

$$L_B = r_B P'_B, \quad L_Z = r_Z P',$$

а активности метаболических выделений бактерий (r_B) и зоопланктона (r_Z) соответственно задаются выражениями:

$$r_B = \frac{d_4 P_B}{1 + d_5 P_B} + (1 - \frac{d_4}{d_5}), \quad r_Z = \frac{d_6 P'}{1 + d_{11} P'} + (1 - \frac{d_6}{d_{11}}).$$

Таким образом, в настоящей модели учитывается, что удельные скорости метаболических выделений не являются величинами постоянными, как это часто принимается, а могут изменяться в широком диапазоне в зависимости от трофической активности организмов. Это подтверждается сведениями из литературных источников. Так, согласно Гаевской [3], при избыточном питании рачков выделения могут составлять 95% от потребленной пищи.

Величина удельной скорости элиминации организмов - бактерий (S_B) и зоопланктона (S_Z) - зависит от удельной скорости утилизации субстратов, при-

чем смертность зоопланктона возрастает с уменьшением соотношения удельной скорости потребления субстратов к биомассе зоопланктона:

$$S_B = q_B + V_B r_B, \quad S_Z = q_Z + V_Z Z/P'$$

Представленные выражения для удельных скоростей потребления субстратов, метаболических выделений и элиминации организмов приняты в результате апробирования нескольких (не менее трех в каждом случае) альтернативных схем. Эти выражения включены в систему дифференциальных уравнений, описывающих изменения концентрации основных компонентов системы во времени и используемых для моделирования трансформации соединений фосфора, органического вещества и потребления кислорода:

$$dB/dt = (P_B - L_B - S_B)B - P'_B Z,$$

$$dZ/dt = (P' - L_Z - S_Z)Z,$$

$$dY/dt = K_{10}L_B B + K_{15}P'Z,$$

$$dC_I/dt = K_{11}K_7 B S_B - K_3 P_B B - 0,376 (K_{10}L_B B + K_{15}P'Z),$$

$$d(DIP)/dt = K_6 L_B B - K_1 P_{DIP} B - \frac{P'}{DIP} Z + K_{14} (DOP) + (1 - K_{16})L_Z Z,$$

$$d(DOP)/dt = K_7 D_P - K_2 P_{DOP} B - \frac{P'}{DOP} Z - K_{14} (DOP) + K_{16} L_Z Z,$$

$$dD_P/dt = S_B B + S_Z Z - K_7 D_P,$$

$$dC_M/dt = K_8 L_B B - K_9 C_M.$$

Модель реализована на ЭВМ "Минск-22М". Система дифференциальных уравнений решалась методом Рунге-Кутты в четвертом приближении с постоянным шагом по времени, равным 0,01 суток. Для проверки адекватности модели при моделировании имитировалась динамика системы трансформации соединений фосфора при трех температурах (10, 15 и 20°C) при инкубации предварительно выдержанной (две недели) морской воды в темноте в течение 36 суток (лабораторный эксперимент Уатта и Хейса [17]). По опорным экспериментальным данным, воспроизводящим динамику DIP, DOP и PP ($B + Z + D_P$), реконструируется динамическая картина трансформации растворенного органического вещества (POB) - лабильного, метаболического и фосфорсодержащего, детрита (D_P) изменения биомассы бактерий (B) и зоопланктона (Z), а также БПК (Y) при трех температурах (рис. 2). Входные данные представлены в табл. 1. Зависимость констант скорости от температуры по Вант-Гоффу ($Q = 2,3$) была принята только для экспериментально необеспеченной величины - константы скорости (K_9) трансформации бактериальных органических метаболитов (C_M). Величины констант $K_{10}, K_5, K_7, K_{12}, K_{13}, K_{14}$ подбирались из условия адекватизации результатов моделирования экспериментальным данным. Прочие коэффициенты принимались не зависящими от температуры.

При данных значениях констант, как это видно из рис. 2, при моделировании в деталях имитируются результаты экспериментальных наблюдений Уатта и Хейса [17]. Общей закономерностью температурных изменений в системе является снижение стационарных концентраций фосфора, связанного в химических соединениях (DIP, DOP, D_P), а также POB при увеличении температуры, и наоборот; концентрация биологически связанного фосфора при этом повышается: возрастает высота максимума бактериального фосфора и стационарная концентрация зоопланктонного фосфора. Аналогично последним с ростом температур увеличивается также уровень БПК (рис. 3, а, б). Существенно, что БПК стоит в том же ряду температурных зависимостей компонентов системы, что и биологические объекты.

Кривая изменения концентрации взвешенного фосфора "раскладывается" на составляющие - бактериальный, зоопланктонный и детритный фосфор (см. рис. 2).

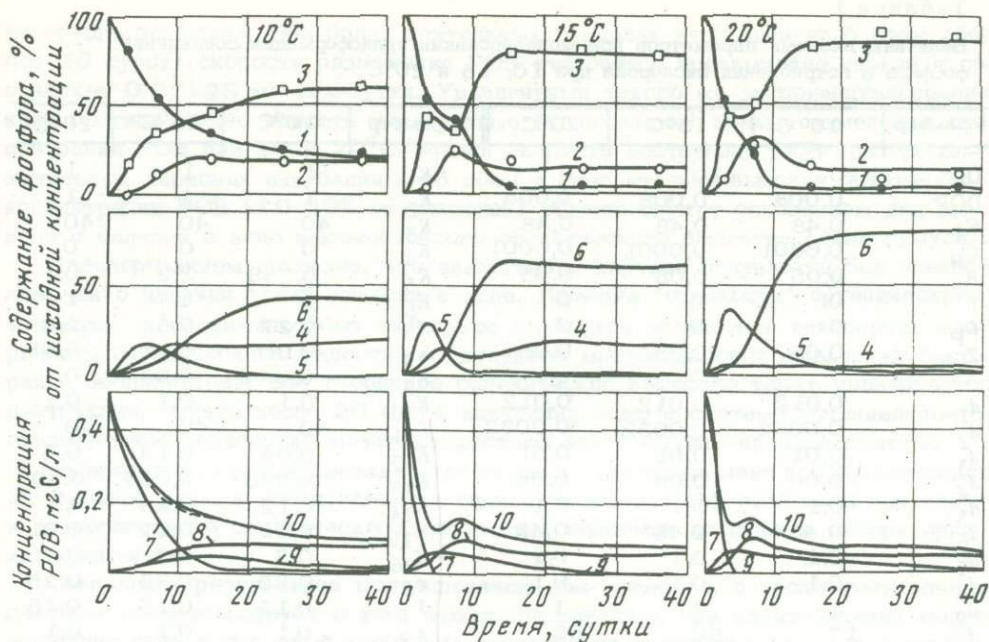


Рис. 2. Результаты моделирования трансформации соединений фосфора (кривые) в предварительно выдержанной в течение 14 суток морской воде при разных температурах и экспериментальные данные Уатга и Хейса [17] (точки)

Фосфор: 1 - неорганический; 2 - органический; 3 - взвешенный; 4 - детритный; 5 - бактериальный; 6 - зоопланктонный

Органическое вещество: 7 - лабильное; 8 - фосфорсодержащее; 9 - метаболитное; 10 - растворенное (суммарное)

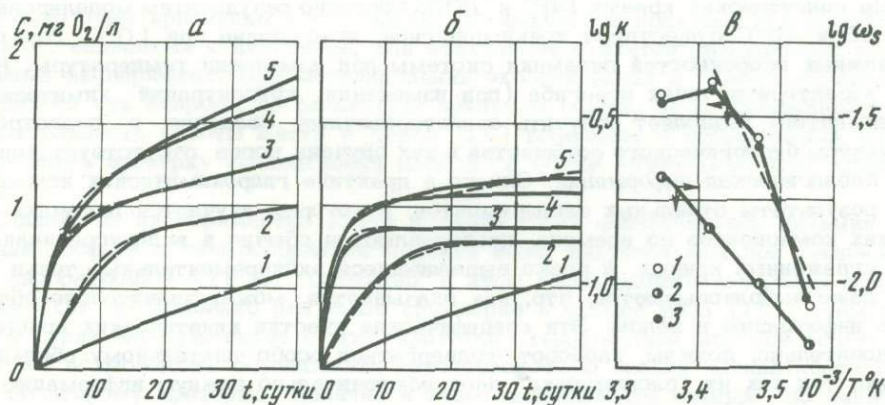


Рис. 3. Динамика потребления кислорода при моделировании трансформации соединений фосфора в предварительно выдержанной морской воде при разных температурах $t, ^\circ\text{C}$:

1 - 5; 2 - 10; 3 - 15; 4 - 20; 5 - 25

а - изменение суммарного потребления кислорода; б - изменение величин потребления кислорода гетеротрофными организмами; в - температурная зависимость кинетических констант скорости отдельных стадий потребления кислорода; суммарное БПК: 1 - первая стадия; 2 - линейная стадия; 3 - биологическое потребление кислорода гетеротрофами

Таблица 1

Величины входных параметров при моделировании трансформации соединений фосфора и потребления кислорода при 10, 15 и 20°C

Параметр	10°C	15°C	20°C	Параметр	10°C	15°C	20°C
DIP	10	10	10	K ₁	1	1	1
DOP	0,008	0,008	0,008	K ₂	1	1	1
C ₁	0,48	0,48	0,48	K ₃	40	40	40
C _M	0,0001	0,0001	0,0001	K ₄	0	0	0
B	0,05	0,05	0,05	K ₅	0,738	1,2	0,1
Y	0	0	0	K ₆	1	1	1
D _P	0	0	0	K ₇	0,27	0,5	2,8
Z	0,05	0,05	0,05	K ₈	0,01	0,01	0,01
				K ₉	0,064	0,08	0,1
d ₁	0,012	0,012	0,012	K ₁₀	0,1	0,1	0,1
d ₂	0,0032	0,0032	0,0032	K ₁₁	40	40	40
d ₃	0,01	0,01	0,01	K ₁₂	0,04	0,14	0,4
d ₄	0,06	0,06	0,06	K ₁₃	0,048	0,065	0,095
d ₅	0,1	0,1	0,1	K ₁₄	0,12	0,24	0,2
d ₆	0,45	0,45	0,45	K ₁₅	0,01	0,01	0,01
d ₇	0,1	0,1	0,1	K ₁₆	0,7	0,7	0,7
d ₈	0,1	0,1	0,1	q _B	0,25	0,25	0,25
d ₉	1	1	1	v _B	0,15	0,15	0,15
d ₁₀	17	50	55	q _Z	0,1	0,1	0,1
d ₁₁	0,5	0,5	0,5	v _Z	0,001	0,001	0,001

Аналогично этому кривая изменения биомассы зоопланктона при наличии детальных биологических данных по "хищникам" различного порядка могла бы быть разложена на составляющие соответственно отдельным популяциям зоопланктона. В таком случае обнаружались бы колебания, типичные для системы "хищник-жертва", однако они не внесли бы существенных изменений в динамику химических компонентов, так как суммарный ход биомассы зоопланктона (Z) оказался бы тем же.

На кинетических кривых DIP и POB, согласно результатам моделирования, при 15 и 20°C существуют точки перегиба, исчезающие при 10°C. Это одна из важных особенностей динамики системы при изменении температуры. Наличие характерных точек перегиба (при изменении концентраций химических компонентов) позволяет получить ориентировочные сведения о перестройке структуры биологического сообщества в тех случаях, когда отсутствует конкретная биологическая информация. Однако в практике гидрохимических исследований результаты отдельных экспериментов, в которых изучается динамика химических компонентов во времени, представляются обычно в виде усредненных или сглаженных кривых, а резко выделяющиеся экспериментальные точки иногда даже выбраковываются, что, как оказывается, может значительно обеднить информацию в целом. Эти специфические участки кинетических кривых, следовательно, должны, наоборот, подвергаться особо тщательному обследованию, так как их "расшифровка" дает исключительно важную информацию о поведении системы.

Результаты моделирования, представленные на рис. 2, показывают типичную картину изменения концентрации POB при длительной инкубации проб морской воды в темноте. Так, изменение содержания POB при 10°C (см. рис. 2, кривая 10) описывается следующим уравнением экспоненциально-линейного типа (пунктир) [5]:

$$POB = 0,145 + 0,355 e^{-0,195t} - 0,00125t.$$

Из этого уравнения видно, что начальная скорость разложения POB составляет 0,069 мг С/л-сутки при константе скорости 0,195 сутки⁻¹. Полагают [11], что эти характеристики определяют разложение нестойкого (лабильного) орга-

нического вещества. При более длительных периодах инкубации проб воды (более 20 суток) скорость разложения РОВ становится чрезвычайно низкой и составляет 0,00125 мг С/л·сутки. Уравнениями такого же экспоненциально-линейного типа можно описать усредненные (сглаженные) кривые изменения концентрации РОВ при 15 и 20°C. Малая скорость деструкции РОВ при продолжительных периодах инкубации проб воды и сравнительно высокая остаточная концентрация РОВ (10–20% от исходной) обычно служат основанием для вывода о наличии в воде высокостойкого органического вещества (типа гумуса).

Моделированием показано, что аналогичная картина получается без предположения о наличии таких веществ в воде. Иллюзия "стойкости" органического вещества к биохимическому окислению создается вследствие накопления вторичного органического вещества – продуктов метаболических выделений бактерий и зоопланктона. Это вторичное органическое вещество также подвергается деструкции, однако после 20 суток инкубации воды в системе устанавливается динамическое равновесие между скоростями его поступления и разложения, благодаря чему поддерживается почти стационарная во времени его концентрация. Этот вывод весьма значителен при оценке биохимической стойкости природного и антропогенного органического вещества в водоемах по данным лабораторных экспериментов.

Совпадение результатов моделирования, как известно, с экспериментальными данными свидетельствует о том, что использованные при идентификации модели предположения и принятый механизм процесса не противоречат реальности. Однако это не является единственным доказательством адекватности модели, так как не исключено, что при иной схеме процесса и других значениях коэффициентов будет также воспроизведена экспериментально наблюдаемая картина. Важными критериями адекватности модели в теории моделирования [9] признаются следующие два.

1. Воспроизведение моделью экспериментальных данных, не использовавшихся при идентификации модели.

2. Зависящие от температуры константы скорости процессов, принимаемых за элементарные, не должны менять своего значения при изменении исходных концентраций веществ.

При моделировании химических реакций и процессов проверка адекватности модели по этим критериям обязательна. В химической практике при решении вопросов, связанных с кинетикой, для этих целей ставится специальный контрольный эксперимент. При моделировании экологических и эколого-биохимических систем эти вопросы по различным причинам обычно не рассматриваются. Обстоятельность работы Уатта и Хейса [17] позволяет в определенной мере осуществить проверку адекватности модели по обоим указанным выше критериям.

В одном из экспериментов Уатта и Хейса [17] исследовалась динамика соединений фосфора в свежесобранной морской воде, инкубируемой при температуре лаборатории ($\sim 18^\circ\text{C}$). Очевидно, в этом эксперименте начальная концентрация РОВ в несколько раз выше (примерно в четыре раза [11]), чем в первой серии экспериментов с предварительно выдержанной морской водой. Это дает возможность осуществить ориентировочную оценку адекватности модели по второму критерию. Наличие в этом эксперименте данных по динамике численности бактерий позволяет провести оценку адекватности модели по первому критерию.

На рисунке 4 приводится сопоставление результатов моделирования и экспериментальных данных Уатта и Хейса [17]. Сравнение кривых изменения биомассы и численности бактерий (рис. 4, кривые 5 и 5' соответственно) показывает, что при моделировании точно отражается динамика бактериальной популяции и хорошо известный факт [4], что до достижения максимума прирост биомассы популяции бактерий значительно опережает прирост ее численности. Это условие предварительно не вводилось в схему при построении модели, и при идентификации модели данные о численности бактерий никак не использовались. Идентификация модели осуществлялась только по

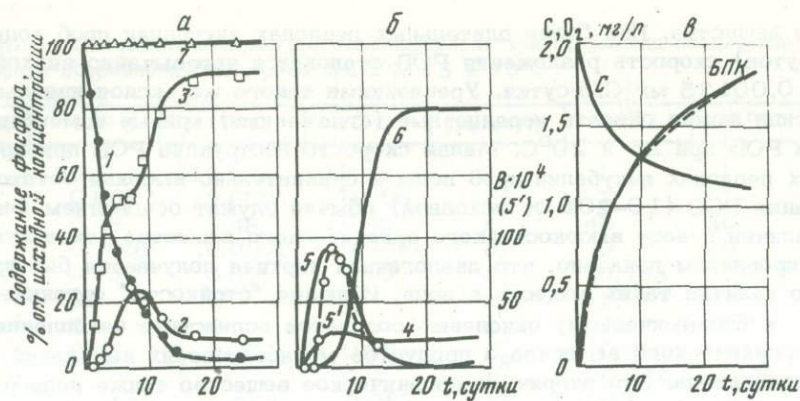


Рис. 4. Результаты моделирования трансформации соединений фосфора (кривые) в свежесобранной морской воде при температуре около 18°C и экспериментальные данные Уатта и Хейса [17] (точки) (а, б) и органического вещества и БПК (в) (пунктир на рис. в. - кривые, описываемые уравнениями экспоненциально-линейного типа)

Фосфор: 1 - неорганический; 2 - органический; 3 - взвешенный; 4 - детритный; 5 - бактериальный (5' - динамика численности бактерий, определенная экспериментально [17]); 6 - зоопланктонный; 7 - суммарный

Входные данные: $\text{DIP} = 10$; $\text{DOP} = 0,008$; $C_1 = 2$; $B = 0,05$; $Z = 0,05$; $Y = 0$; $D_P = 0$; $d_1 = 0,009$; $d_2 = 0,0032$; $d_3 = 0,01$; $d_4 = 0,06$; $d_5 = 0,1$; $d_6 = 0,45$; $d_7 = d_8 = 0,1$; $d_9 = 1$; $d_{10} = 60$; $d_{11} = 0,5$; $K_1 = K_2 = 1$; $K_3 = K_{11} = 40$; $K_4 = 0$; $K_5 = 0,7$; $K_6 = 1$; $K_7 = 0,95$; $K_8 = 0,01$; $K_9 = K_{10} = 0,1$; $K_{12} = 0,14$; $K_{13} = 0,12$; $K_{14} = 0,2$; $K_{15} = 0,01$; $K_{16} = 0,7$; $q_B = 0,22$; $V_B = 0,15$; $q_Z = 0,1$; $V_Z = 0,0001$

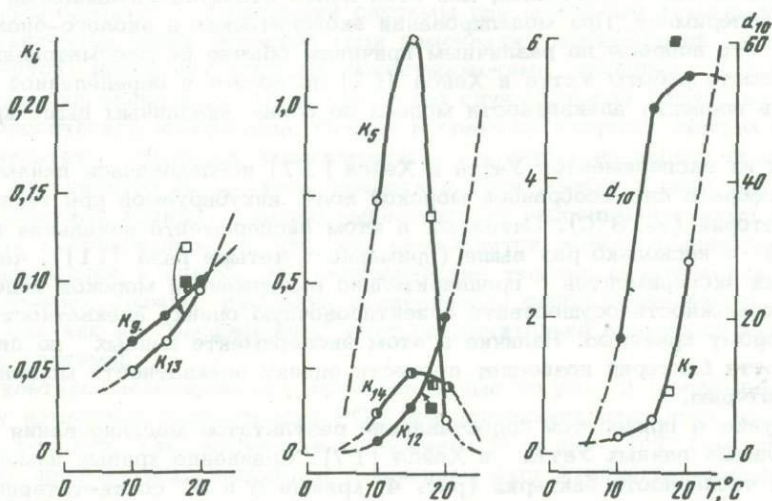


Рис. 5. Температурное изменение констант, оцененных при моделировании трансформации соединений фосфора в свежесобранной (квадратики) и в предварительно выдержанной (кружки) морской воде и экстраполяции значений констант для температур 5 и 25°C (пунктир)

экспериментальным данным, представленным на рис. 4, а. Следовательно, оценка адекватности модели по первому критерию дает удовлетворительные результаты.

Для проверки адекватности модели по второму критерию сопоставлялись значения констант, полученные при контрольном моделировании (см. рис. 4), с величинами констант, приведенными в табл. 1 с учетом их зависимости от температуры. Результаты этого сопоставления даны на рис. 5, где приведены кривые, отражающие температурную зависимость констант (кружки), квадратиками нанесены значения этих же констант, полученные в контрольном варианте. Если учесть, что экспериментальная ошибка аналитических определений составляет около 5–10% и что эксперимент, используемый при моделировании в качестве контрольного, не может рассматриваться как вполне чистый (в нем отличаются не только начальная концентрация растворенного органического вещества, но, очевидно, и некоторые другие условия), то удовлетворительным следовало бы признать расхождение ожидаемых и полученных значений констант в пределах 20%. Поскольку среднее по всем сопоставляемым константам расхождение составило 21,4%, то в целом оно может быть признано весьма близким к удовлетворительному. Полезную информацию может дать анализ расхождения величин отдельных сопоставляемых констант:

Константа	d_{10}	K_5	K_7	K_{12}	K_{13}	K_{14}
Расхождение, %	11,1	0	26,9	44	33,4	13

Отсюда видно, что основной вклад в среднее расхождение констант приходится за счет величин K_{12} и K_{13} , т.е. оно связано главным образом с взаимодействием зоопланктона с неорганическими и органическими соединениями фосфора и, очевидно, обусловлено не вполне адекватной формой выражения утилизации субстратов зоопланктоном, а именно принятой схемой их взаимозависимой утилизации. По-видимому, для зоопланктона должна использоваться такая же форма записи для отражения утилизации различных субстратов при их совместном присутствии, как и для бактерий (т.е. с учетом взаимозаменяемости соединений фосфора). Относительно высокое расхождение величины K_7 (26,9%), очевидно, свидетельствует о том, что разложение детритного фосфора до растворенного органического нельзя в полной мере рассматривать как элементарный химический процесс. Возможно, что здесь существенное влияние оказывают ферменты, а также бактериальные популяции, населяющие детрит [7], которые в данной работе не учитывались вследствие отсутствия экспериментальных данных.

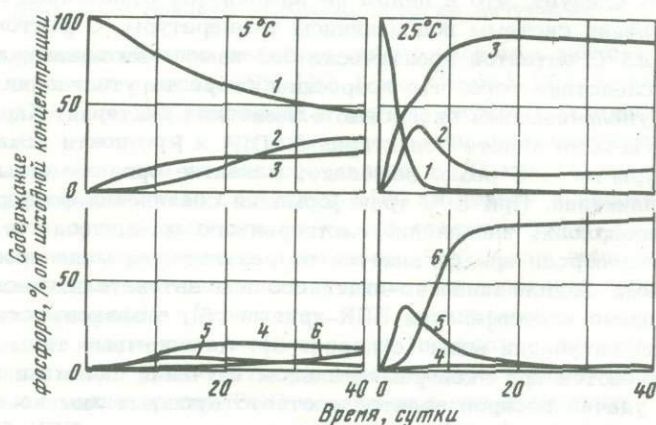


Рис. 6. Динамика соединений фосфора при 5 и 25°C (моделирование)

1 - неорганический фосфор; 2 - органический; 3 - взвешенный; 4 - детритный; 5 - бактериальный; 6 - зоопланктонный

Таблица 2

Кинетические уравнения для описания потребления кислорода при разных температурах

t, °C	Кинетические уравнения для описания	
	БПК суммарного	БПК гетеротрофами
10	$\text{БПК} = \frac{0,546 (e^{0,202t} - 1)}{1 + 0,728e^{0,202t}} + 0,00625t$	$\text{БПК} = \frac{0,616 (e^{0,204t} - 1)}{1 + 0,79e^{0,204t}}$
15	$\text{БПК} = \frac{0,698 (e^{0,625t} - 1)}{1 + 0,793e^{0,625t}} + 0,01t$	$\text{БПК} = \frac{0,414 (e^{0,792t} - 1)}{1 + 0,482e^{0,792t}}$
20	$\text{БПК} = \frac{2,408 (1 - e^{0,223t})}{1 - 2,294e^{0,223t}} + 0,015t$	$\text{БПК} = \frac{4,205 (1 - e^{0,283t})}{1 - 3,893e^{0,283t}}$
25	$\text{БПК} = \frac{7,844 (e^{0,402t} - 1)}{1 + 8,345e^{0,402t}} + 0,021t$	$\text{БПК} = \frac{1,553 (e^{0,553t} - 1)}{1 + 1,678e^{0,553t}} + 0,007t$

Примечание: k_1 – константа скорости реакции первого порядка (сутки⁻¹); $[Y]_1$ – предельное потребление кислорода (мг O₂/л); v_1 – начальная скорость потребления кислорода (мг O₂/л·сутки).

Оценка энергии активации (E) по температурной зависимости констант d_{10} , K_7 , K_{12} , K_{13} дает следующие значения E , ккал/моль: $E(d_{10}) = 35$; $E(K_7) = 38$; $E(K_{12}) = 38$; $E(K_{13}) = 11$.

Используя температурные зависимости констант, представленные графически на рис. 5, путем экстраполяции можно получить значения констант при 5 и 25°C для того, чтобы оценить динамику элементов системы при этих температурах. Результаты прогностического расчета показаны на рис. 6. Из сравнения рис. 2 и 6 следует, что в целом не изменяется отмеченная выше закономерность поведения системы под влиянием температуры. С ростом температуры от 20 до 25°C остается практически без изменения динамика бактериальной популяции вследствие того, что возросшая скорость утилизации субстратов компенсируется увеличившейся скоростью элиминации бактерий. Характерно, что резкие перегибы на кинетических кривых DIP и PP почти исчезают. Снижение температуры до 5°C резко замедляет развитие организмов, как бактерий, так и зоопланктона. При 5°C трансформация соединений фосфора резко замедляется и происходит накопление растворенного органического фосфора.

Потребление кислорода представляется по результатам моделирования кинетическими кривыми экспоненциально-линейной или автокаталитически-линейного типов, согласно классификации БПК-кривых [5], в зависимости от температурных условий инкубации воды (см. рис. 3). Аналогичные типы БПК-кривых часто наблюдаются при экспериментальном изучении динамики процесса в морской воде и удачно воспроизводятся соответствующими химико-кинетическими уравнениями (табл. 2). Полученные значения констант БПК близки по величинам тем, которые обычно встречаются при анализе экспериментальных данных БПК [6]. Дифференцирование суммарного БПК на отдельные стадии и их анализ позволяют определить, что кинетические характеристики первой

при моделировании трансформации соединений фосфора в морской воде

Константы					
БПК суммарное			БПК гетеротрофами		
k_1	$[Y]_l$	v_1	k_1	$[Y]_l$	v_1
0,0853	0,75	0,064	0,09	0,73	0,0702
0,276	0,88	0,243	0,257	0,86	0,221
0,395	1,05	0,415	0,38	1,08	0,411
0,359	0,94	0,338	0,346	0,915	0,317

стадии близки по величинам соответствующим характеристикам, полученным при анализе кинетических кривых потребления кислорода гетеротрофными бактериями. Максимальные значения этих параметров в обоих случаях отмечаются при 20°C; при 25°C (прогностический вариант) величины всех кинетических характеристик в 1,1–1,3 раза ниже соответствующих параметров при 20°C. Это весьма реальная картина изменения БПК–характеристик первой стадии, если учесть сведения, полученные при анализе опубликованных экспериментальных данных о БПК [6].

Анализ температурной зависимости кинетических констант БПК первой стадии (рис. 3, в) дает среднее значение энергии активации $E_{10-20^\circ\text{C}} = 25,8$ ккал/моль, что довольно близко величине, полученной при анализе опубликованных экспериментальных данных БПК (31,1 ккал/моль) [6]. Однако скорость БПК на линейной стадии, определяемой в данном случае в основном активностью зоопланктона, находится в прямой зависимости от температуры. Значение энергии активации для этой стадии составляет 17,3 ккал/моль.

Сопоставление величин скоростей БПК на первой и линейной стадиях показывает, что скорость процесса на первой стадии в 10,8–27,7 раза выше и определяется температурными условиями. Наибольшее отличие в скоростях этих стадий отмечается, согласно результатам моделирования, при 20°C, когда активность гетеротрофов в отношении БПК максимальна.

Полученные результаты моделирования позволяют оценить корректность широко используемого БПК–теста как метода качественной и количественной оценки изменения концентрации РОВ и динамики его деструкции. Начальные скорости потребления кислорода при 10°C $v_1 = 0,064$ мг O₂/л·сутки и трансформации РОВ 0,069 мг С/л·сутки практически совпадают. Также совпадают и величины констант скорости (показатель степени экспоненты) потребления кислорода (0,202 сутки⁻¹) и трансформации РОВ (0,195 сутки⁻¹) для начального периода

процесса, т.е. первые 15–20 суток. Следовательно, для этого периода времени БПК–тест удовлетворительно отражает и изменение концентрации РОВ и динамику его биохимической деструкции в пробе воды. При более длительных сроках инкубации проб воды скорость потребления кислорода в пять раз превышает скорость убыли РОВ. Иначе говоря, в этом случае БПК–тест не отражает изменения концентрации РОВ, однако он дает более верные представления о динамике биохимической трансформации РОВ в этот период, чем непосредственные определения концентрации РОВ (а также, по-видимому, определения окисляемости). Это связано с тем, что при определении РОВ фиксируется лишь разница между процессами трансформации РОВ и его поступлением за счет прижизненных и посмертных выделений организмов, а при определении убыли растворенного кислорода в условиях БПК–теста фиксируется только один путь – потребление кислорода, связанное с трансформацией РОВ.

Таким образом, сведения о механизме трансформации соединений фосфора в закрытых экологических системах, которые были использованы при построении модели, приводят к результатам, вполне согласующимся с совокупностью имеющихся экспериментальных данных, как по динамике фосфорсодержащих соединений, так и по РОВ и БПК. Реализация математической модели дает возможность на количественной основе объяснить кинетические экспериментальные данные, выявить кинетические характеристики отдельных стадий комплексных процессов, сопровождающихся трансформацией веществ в природной воде, а также дать известным кинетическим особенностям процессов трансформации веществ новую, количественно обеспеченную интерпретационную картину, которая при чисто эмпирическом подходе завуалирована сложными динамическими соотношениями в системе.

Данная модель использовалась при изучении динамики закрытой системы. Она может быть использована для изучения трансформации соединений фосфора, органического вещества, БПК и условий формирования эвтрофированных акваторий.

Модель и значения коэффициентов уравнений, полученные при 18°C, использовались для проведения математического эксперимента по трансформации органического вещества и фосфорсодержащих соединений при залповом выпуске (загрязнении), повышающих концентрации веществ в различных сериях математических экспериментов соответственно.

Результаты математических экспериментов приведены на рис. 7–10. Из них видно, что соединения фосфора являются фактором, лимитирующим развитие системы. При добавках DOP и DIP до 20 мкг P/л основная их масса (75–90%) утилизируется в течение первых 10 суток, причем стационарная концентрация DOP, достигаемая после 15 суток, не зависит от величины добавки DOP (рис. 7,а). За счет добавки DOP обеспечивается высокий уровень потребления кислорода: до 6,5 мг O₂/л на 30–е сутки при добавке DOP 20 мкг P/л (рис. 7,б). При таких же добавках DIP, как видно из рис. 8, достигаются величины потребления кислорода в два раза меньшие. Это обуславливается, согласно результатам моделирования, более интенсивным развитием популяций при добавках DOP, чем при добавках DIP. формально это зависит от соотношения коэффициентов d_1 и d_2 , величины которых были оценены выше по численному расчету данных Уатта и Хейса [17]. Этот вывод требует прямой экспериментальной проверки.

При лимитировании развития популяции соединениями фосфора скорость трансформации органического вещества, как это видно из рис. 9,а, практически не зависит от его концентрации. Однако потребление кислорода, как это видно из рис. 9,б, несколько более чутко реагирует на изменение исходной концентрации органического вещества при низких (лимитирующих) концентрациях соединений фосфора. Этот результат также нуждается в экспериментальном подтверждении.

На рисунке 10 представлены кривые изменения концентрации взвешенного фосфора (суммарно фосфора детрита, бактерий и зоопланктона) при разных исходных концентрациях DIP, DOP и органического вещества соответственно. Наи-

Рис. 7. Динамика растворенного органического фосфора (а) и потребления кислорода (б) при разных исходных концентрациях DOP (моделирование), мкг P/л: 1 - 20; 2 - 10; 3 - 4; 4 - 0,008

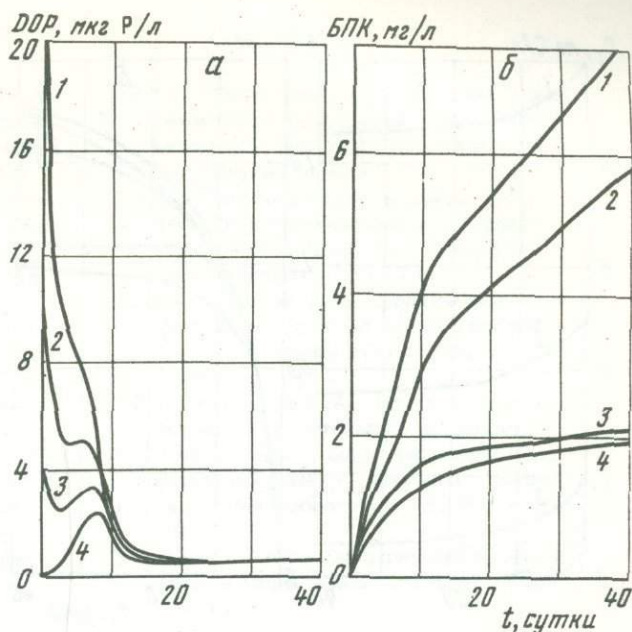
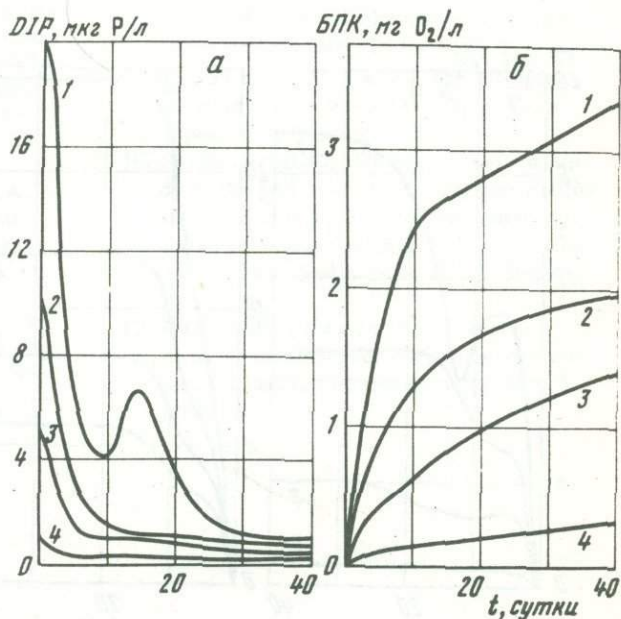


Рис. 8. Динамика растворенного неорганического фосфора (а) и потребления кислорода (б) при разных исходных концентрациях DIP (моделирование), мкг P/л: 1 - 20; 2 - 10; 3 - 5; 4 - 1



большее влияние на величину стационарной концентрации взвешенного фосфора, согласно этим результатам моделирования, оказывает растворенный органический фосфор, особенно при низких концентрациях субстратов.

Используя температурные зависимости констант (см. рис. 5), при необходимости можно учесть влияние температуры на трансформацию данных примесей. Необходимо отметить, что коэффициенты, определяющие скорость утилизации антропогенного органического вещества, принимались такими же, как и в случае утилизации лабильного органического вещества морской воды (за исключением соответствующих надежных данных). При получении таких данных с помощью специально поставленных экспериментальных наблюдений в модель легко могут быть внесены соответствующие уточнения и сделана запись, аналогичная той, которая отражает утилизацию разных форм соединений фосфора бак-

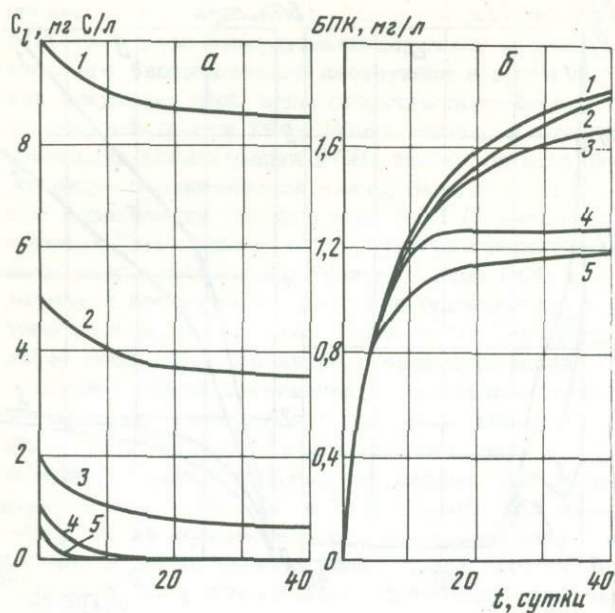


Рис. 9. Динамика лабильного органического вещества (а) и потребления кислорода (б) при разных исходных концентрациях C_1 (моделирование), мг С/л
 1 - 10; 2 - 5; 3 - 2;
 4 - 1; 5 - 0,5

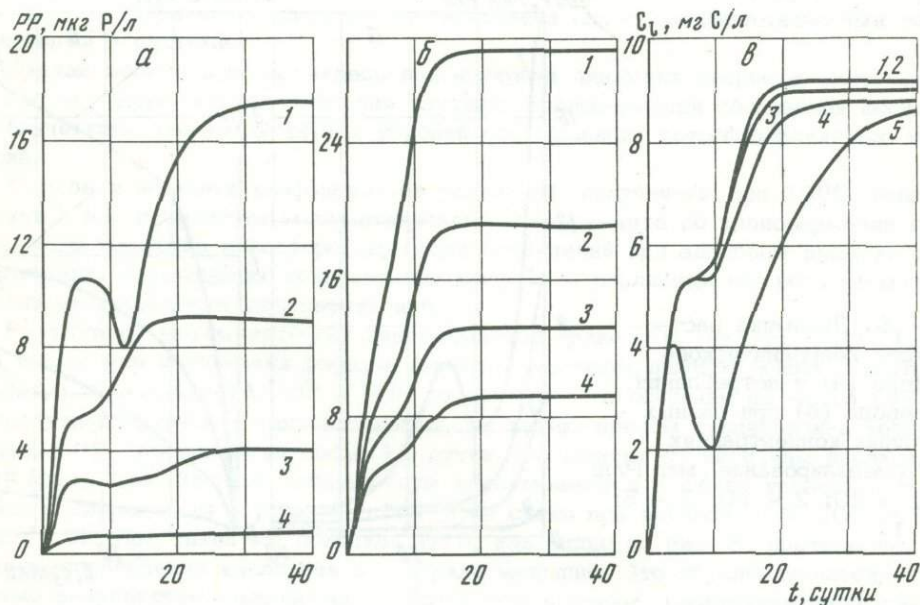


Рис. 10. Динамика суммарного взвешенного фосфора при разных исходных концентрациях элементов (моделирование)

а - растворенный неорганический фосфор, мкг Р/л: 1 - 20; 2 - 10; 3 - 5; 4 - 1; б - растворенный органический фосфор, мкг Р/л: 1 - 20; 2 - 10; 3 - 4; 4 - 0,008, в - лабильное органическое вещество, мг С/л: 1 - 10; 2 - 5; 3 - 2; 4 - 1; 5 - 0,5

териальной популяцией. Это же относится и к антропогенным соединениям фосфора. После подобных уточнений модель можно расширить для условий открытой системы, а также учесть конкретную гидродинамическую обстановку. С помощью такой модели с рассредоточенными параметрами можно пытаться делать прогностические расчеты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айзатуллин Т.А. формальная химико-кинетическая характеристика процессов регенерации минеральных соединений биогенных элементов. – Сб. "Химические процессы в морских водах и осадках". М., "Наука", 1967.
2. Айзатуллин Т.А., Леонов А.В. Кинетика трансформации соединений биогенных элементов и потребления кислорода в морской воде (портретное математическое моделирование). – Океанология, т. 15, вып. 4, 1975.
3. Гаевская Н.С. Питание и пищевые взаимосвязи животных, обитающих среди донной растительности и в береговых выбросах Черного моря. – Труды Моск. технол. ин-та рыбной промы-сти и хоз-ва, вып. 9, 1958.
4. Иерусалимский Н.Д. Основы физиологии микробов. М., Изд-во АН СССР, 1963.
5. Леонов А.В. Обобщение, типизация и кинетический анализ кривых потребления кислорода по данным БПК-опытов. – Океанология, т. 14, вып. 1, 1974.
6. Леонов А.В. Особенности кинетики биохимического потребления кислорода в природных и сточных водах. Канд. дис. М., ГОИН, 1974.
7. Леонов А.В., Айзатуллин Т.А. Динамика закрытой БПК-системы: опыт портретного математического моделирования. – Труды ГОИН, вып. 127, 1975.
8. Полетаев И.А. Некоторые математические модели биогеоценозов и замечания о моделировании. – Сб. "Математическое моделирование жизненных процессов". М., "Мысль", 1968.
9. Сб. "Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике". Под ред. Л.С. Полака. М., "Наука", 1969.
10. Сб. "Экологические аспекты химического и радиоактивного загрязнения водной среды", М., "Пищевая промышленность", 1974.
11. Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). – Труды ГОИН, вып. 17(29), 1950.
12. Скопинцев Б.А., Брук Е.С. Исследование окислительных процессов, протекающих в воде при разложении фитопланктона в аэробных условиях. Микробиология, т. 9, № 6, 1940.
13. Хайлов К.М. Экологический метаболизм в море. Киев, "Наукова думка", 1971.
14. Grill E., Richards F.A. Nutrients regeneration from phytoplankton decomposing in sea water. – J. Mar. Res., v. 22, N 1, 1964.
15. Miyake J., Wada E. The nitrogen cycle in sea. – Resord Oceanogr. Works Japan, v. 9, N 2, 1968.
16. Streeter H.W., Phelps E.B. A study of the pollution and natural purification of the Ohio-river. III. Factors conserved in the phenomena of oxidation and reaeration. – Publ. Health Bull., N 146. Wachington, 1925.
17. Watt W.D., Hayes F.R. Tracer study of the phosphorus cycle in sea water. – Limnol. Oceanogr., v. 8, N 2, 1963.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕННОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ НА ЭМУЛЬГИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Исследование эмульгирующих свойств растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) в зависимости от солености морской воды вызвано тем, что в настоящее время для удаления нефтяных загрязнений с поверхности моря все более широкое признание находят диспергирующие средства, в состав которых входят ПАВ.

Поверхностно-активные вещества, введенные путем распыления их водных растворов в пленку нефтепродукта, самопроизвольно разрушают ее, превращая в высокодисперсную эмульсию, капли которой рассеиваются в объеме морской воды и постепенно подвергаются последующему биохимическому разложению.

Именно то обстоятельство, что диспергирующие средства, а следовательно, и ПАВ вводятся в водную среду, они должны быть биологически мягкими, не токсичными для гидробионтов и обладать высокой эмульгирующей и стабилизирующей способностью, обеспечивающими устойчивость нефтяной эмульсии при разбавлении морской водой. В связи с этим представляет интерес рассмотреть вопрос влияния солености морской воды на эмульгирующие свойства ПАВ.

Обычный путь образования эмульсий требует затраты механической энергии на перемешивание двух жидкостей. Так как эта энергия затрачивается на образование новой поверхности раздела с присущим ей запасом свободной поверхностной энергии, то работа диспергирования может быть существенно уменьшена, если эта энергия на единицу поверхности понижена. Поэтому понижение поверхностного натяжения растворов, вызываемое ПАВ, значительно облегчает процесс эмульгирования [2, 5].

На рисунке 1 представлены кривые зависимости поверхностного натяжения (σ) растворов "Оксифоса" (неионогенного ПАВ) от концентрации при разной солености воды, из хода которых видно, что на поверхностную активность неионогенных ПАВ соленость морской воды оказывает незначительное влияние и предельно низкое поверхностное натяжение в растворах морской воды (кривые 2 и 3) достигается при несколько меньшей концентрации ПАВ в растворе по сравнению с раствором того же ПАВ в дистиллированной воде (кривая 1).

Вместе с тем при адсорбции ПАВ осуществляется и другая их функция в эмульгирующем эффекте - стабилизация возникающих дисперсных частиц, связанная со структурно-механическими свойствами либо самих адсорбционных слоев эмульгаторов, либо образованными ими на поверхности раздела фазовых пленок. Известно, что ПАВ обладают высокой поверхностной активностью, но по стабилизирующей способности по отношению к дисперсным системам разнятся очень сильно. Поэтому различия в эмульгирующем действии ПАВ, особенно в присутствии электролитов морской воды, могли проявиться достаточно резко. Исследования были проведены на модельных системах - концентрированных (50%-ных) эмульсиях вазелинового масла. Растворы ПАВ готовились на морской воде соленостью 35‰ и на дистиллированной воде.

Как видно из хода кривых τ -С на рис. 2, где τ - время расслоения эмульсии до выделения половины объема масла. Исследованные ПАВ в дистиллированной и морской воде, как и следовало ожидать, ведут себя качественно различно. В первом случае они образуют эмульсии прямого типа - масло в воде

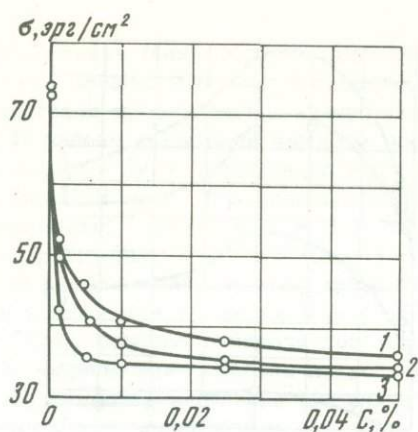


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения раствора ПАВ "Оксифоса" при солености морской воды, ‰:

1 - 0; 2 - 0,1; 3 - 35

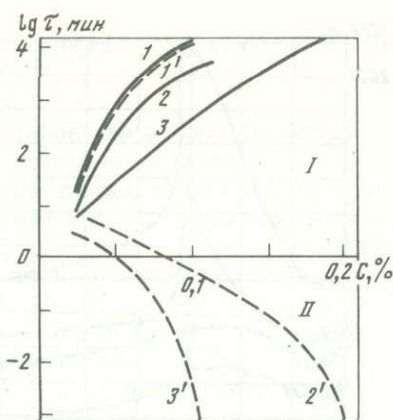


Рис. 2. Устойчивость 50%-ных эмульсий вазелинового масла в растворах ПАВ в дистиллированной воде (сплошные линии) и в морской воде (пунктирные линии)

1,1' - препарат ДБ; 2,2' - сульфонат; 3,3' - сульфол; I - область существования эмульсии "масло в воде", II - эмульсии "вода в масле"

(м/в) - разной устойчивости. Наиболее сильно проявляет эмульгирующее действие препарат ДБ - неионогенное ПАВ (кривая 1), значительно уступают ему анионоактивные ПАВ - сульфонат и сульфол (кривые 2 и 3 соответственно).

В морской воде неионогенные ПАВ (ДБ) практически не изменяют свои эмульгирующие свойства (кривая 1). Что же касается ионогенных ПАВ, то в присутствии солей жесткой морской воды эффект эмульгирования изменяется не только количественно, но даже качественно. Из рис. 2, на котором абсцисса разделяет его на две области существования соответственно прямых и обратных эмульсий, следует, что все эмульсии, образованные в морской воде, относятся к типу в/м (вода в масле). Такое обращение типа эмульсий связано, по-видимому, с замещением натрия в солях сульфокислот на кальций и магний, соли которых также, хотя и менее значительно, растворимы в воде и представляют собой достаточно гидрофобные эмульгаторы эмульсий обратного типа - в/м, вследствие сильного дегидратирующего и высаливающего действия солей морской воды. Образование же эмульсий обратного типа крайне нежелательно при диспергировании нефтяной пленки. Неионогенное ПАВ практически не изменило своих эмульгирующих свойств при 35‰ солености морской воды по сравнению с дистиллированной водой, однако, как показали последующие исследования, характер зависимости устойчивости эмульсий, стабилизированных растворами неионогенных ПАВ, от солености морской воды носит весьма сложный характер.

Устойчивость эмульсий, стабилизированных ПАВ, определяли по периоду полураспада ($\tau/2$, мин.) в центробежном поле при вращении центрифуги со скоростью 3500 об/мин, в соответствии с ранее разработанной методикой [1].

Образец эмульсии, помещенный в центробежное поле, разделяется на три слоя: верхний слой - отслоившаяся масляная фаза, средний - сконцентрированная эмульсия, которая находится в плотной упаковке, нижний - водный слой. После пятиминутного центрифугирования граница между слоем эмульсии и воды более не изменяется, так как почти вся дисперсная фаза из эмульсии удалена. Дальнейшее уменьшение высококонцентрированной эмульсии происходит в результате коалесценции и отделения масляной фазы. Через каждые 5, 10, 15, 20 мин. и т.д. (в зависимости от устойчивости системы) останав-

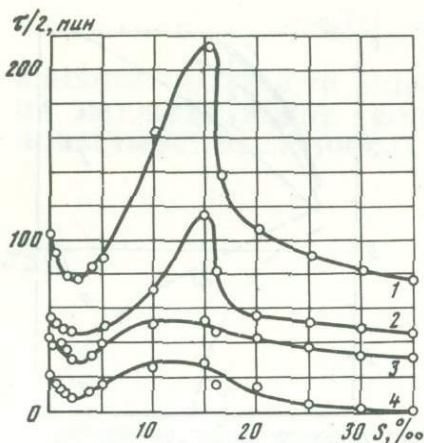


Рис. 3. Зависимость устойчивости эмульсий, стабилизированных "Оксифосом", от солености морской воды

Концентрация ПАВ, %: 1 - 2,5; 2 - 1,0; 3 - 0,5; 4 - 0,1

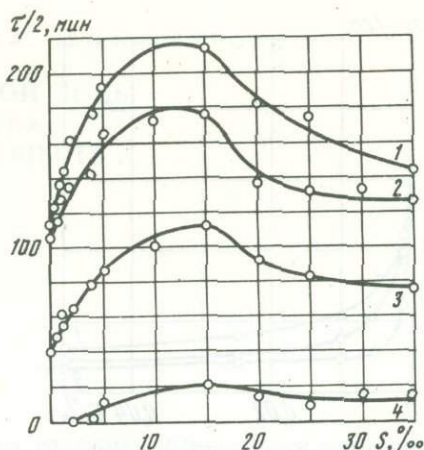


Рис. 4. Зависимость устойчивости эмульсий, стабилизированных "Проксамином-385", от солености морской воды

Концентрация ПАВ, %: 1 - 2,5; 2 - 1,0; 3 - 0,5; 4 - 0,1

ливали центрифугу и отбирали микропипеткой объем отслоившейся сверху углеводородной фазы. Строили кинетические кривые расслоения эмульсии $V = f(\tau)$, где V - объем (мл), τ - время.

По этим кривым определяли "полупериод жизни" эмульсии $\tau/2$ - время, в течение которого отделяется 50% дисперсной фазы; $\tau/2$ принимали за меру устойчивости эмульсии.

Исследованные ПАВ представляли собой неионогенные биологические разлагаемые, растворимые в воде и нефтепродуктах (углеводородах) препараты "Оксифос" и "Проксамин-385".

Из данных рис. 3 виден сложный характер зависимости устойчивости эмульсий, стабилизированных растворами "Оксифоса" от солености морской воды. Для всех исследованных концентраций препарата в интервале от 0 до 3 ‰ происходит небольшое снижение устойчивости, затем ее повышение, и после более или менее резко выраженного максимума при 15 ‰ устойчивость эмульсий падает. Аналогичное (рис. 4) влияние солености морской воды было обнаружено на устойчивость эмульсий, стабилизированных другим неионогенным ПАВ - "Проксамином-385".

Проведенные лабораторные исследования эмульгирующих свойств ПАВ в растворах морской воды позволили выяснить возможность использования неионогенных ПАВ в составах диспергирующих средств для удаления нефтяной пленки с поверхности морей и океанов.

Главной особенностью неионогенных ПАВ, в отличие от ионогенных, является то, что они растворимы не только в воде, но и в неводной (нефтяной) фазе. При введении таких ПАВ в нефтяную пленку они тотчас же начинают частично переходить через границу раздела нефть-вода в водную фазу и этот процесс массопереноса вызывает резкую турбулизацию межфазной поверхности раздела и образование мелкодисперсной эмульсии [3, 4, 6].

Лабораторные исследования были подтверждены натурными испытаниями диспергирующих средств на основе неионогенных ПАВ. На Балтийском море в 1974 г. были проведены испытания диспергирующих химических препаратов, предназначенных для борьбы с разливами нефти на море: "Берол-198" фирмы МОДОКеми (Швеция), "Коррексит-7664" - ЭССО Кемикл (США), "ЭПН-5" Института океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР и Уфимского института

ВНИИСПТ Нефть Министерства нефтяной промышленности СССР и препарат "ДН" Института океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР.

Испытания проводились в следующем порядке.

1. В районе испытаний каждого препарата устанавливали боновое заграждение в форме дуги, обращенной выпуклостью в направлении ветра.

2. На акватории, огражденной бонами, отбирали в трех точках пробы воды с поверхности, с глубины 1 и 3 м для определения степени загрязненности в районе испытаний.

3. В боновом заграждении, ограничивающем площадь около 600 м^2 , проводили разлив мазута марки Ф-5 (ГОСТ 10585-63).

4. После разлива отбирали пробы воды в трех точках по тем же горизонтам для определения степени искусственно созданного загрязнения.

5. Проводили распыление диспергирующих средств на поверхности воды, загрязненной нефтепродуктами.

6. После обработки поверхности моря диспергирующими средствами отбирали пробы воды с тех же трех точек и горизонтов для определения содержания в морской воде нефтепродуктов и ПАВ.

7. В отобранных пробах определяли содержание нефтепродуктов и ПАВ.

Во время проведения испытаний температура воздуха была в пределах $14,2-16,4^\circ\text{C}$, скорость ветра $6,5-11,0 \text{ см/сек}$, волнение моря не превышало двух баллов, скорость течения на поверхности $17-25 \text{ см/сек}$, на глубине 3 м $10-18 \text{ см/сек}$.

Расстояние между точками постановки боновых заграждений для испытаний каждого диспергирующего препарата составляла 3-5 кабельтовых, перпендикулярно направлению ветра.

Подача раствора диспергирующего средства осуществлялась через разбрызгивающую систему двух бортовых выстрелов, имеющих каждый по четыре сопла и обеспечивающих обработку поверхности на расстоянии 8 м от борта судна. Производительность двух бортовых выстрелов составляла $16 \text{ м}^3/\text{час}$ или 267 л/мин . Обработку нефтяных разливов проводили при движении судна сначала по периметру пятна нефтепродукта и затем по диагонали, рассекая пятно на отдельные участки до полного уничтожения нефтяной пленки. При этом скорость судна составляла $4,5 \text{ мили/час}$. Через сутки был произведен осмотр побережья и установлено, что на береговой полосе нет нефтяного загрязнения.

Для определения эффективности действия исследуемых диспергирующих химических препаратов в период испытаний были отобраны пробы морской воды с поверхности и на глубине 1 и 3 м для определения содержания нефтепродукта, анионоактивных и неионогенных ПАВ. Одновременно проводили контроль за содержанием нефтепродукта в пленке.

Препарат "Берол-198" сразу после обработки нефтяной пленки снизил загрязненность в поверхностных водах с $1,97$ до $0,33 \text{ мг/л}$, однако фоновая загрязненность ($0,27 \text{ мг/л}$) достигнута не была. Содержание нефтепродуктов в поверхностных слоях воды после обработки ее "ЭПН-5" снизилось до $0,06 \text{ мг/л}$, что почти в четыре раза ниже содержания нефтепродуктов до проведения эксперимента ($0,23 \text{ мг/л}$).

Препарат "Корексит-7664" снизил загрязненность до $1,22 \text{ мг/л}$ при фоновом содержании нефтепродуктов $0,10 \text{ мг/л}$.

Препарат "ДН" при обработке водной поверхности снизил содержание нефтепродуктов до $0,23 \text{ мг/л}$ при фоновой загрязненности $0,13 \text{ мг/л}$.

Определение содержания нефтепродуктов на горизонтах 1 и 3 м показало, что разлив мазута и последующая обработка диспергирующими средствами не оказывают влияния на эти горизонты.

Таким образом, испытания показали, что препараты диспергирующего действия на основе неионогенных ПАВ являются эффективными средствами для ликвидации нефтяных разливов на море, особенно при условии, когда применение других средств сбора нефти невозможно, а также во всех случаях удаления тонких пленок нефтепродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонова Н.М., Мочалова О.С., Немировская И.А., Нестерова М.П. Метод определения диспергирующей способности препаратов, предназначенных для удаления нефтепродуктов с поверхности водоемов. - *Океанология*, т. 15, вып. 1, 1975.
2. Клейтон В. Эмульсии, их теория и техническое применение. М., ИЛ, 1950.
3. Никитина С.А., Мочалова О.С., Спиридонова В.А. О роли квазиспонтанного эмульгирования на границе раздела жидкость-жидкость в стабилизации эмульсий и прогрессах эмульсионной полимеризации. - Сб. "Успехи коллоидной химии". М., "Наука", 1973.
4. Приговоров В.Н., Никитина С. Таубман А.Б. Стабилизация концентрированных эмульсий в условиях ма переноса эмульгатора через поверхность раздела фаз. - *Коллоидн. ж.*, т. 30 № 4, 1968.
5. Ребиндер П.А., Поспелова К.В. Современные представления об устойчивости, образовании и разрушении эмульсий и методы их исследования. - Предисловие к книге Клейтона "Эмульсии: их теория и техническое применение". М., ИЛ, 1950.
6. Таубман А.Б., Никитина С.А., Мочалова О.С. К механизму стабилизации эмульсий. - *Коллоидн.ж.*, т. 28, № 1966.

НЕПОЛЯРНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКИХ ВОДАХ

Неполярные углеводороды, обнаруживаемые в морской воде, представляют собой продукты жизнедеятельности микроорганизмов и нефтепродукты, попадающие в море при их добыче и транспортировке. Согласно работам Дубравски, их содержание в морской воде составляет 0,01–0,1% от углеводородов первичной продукции [1].

В данной работе рассматриваются результаты определения содержания неполярных углеводородов естественного и антропогенного происхождения в морских водах, полученные в рейсах 16 и 18 НИС "Академик Курчатов", рейсах 12 и 13 НИС "Дмитрий Менделеев" и рейсах 55 и 56 НИС "Витязь".

Пробы морской воды отбирались с носовой части по ходу движения судна и при медленном приближении его к станции. Углеводороды экстрагировали на борту судна, а окончательное определение проводили в лабораторных условиях.

В Советском Союзе для определения содержания углеводородов в морских водах распространен весовой метод, который был принят в качестве арбитражного странами-участниками СЭВ [4] и использовался в рейсах 16 и 18 НИС "Академик Курчатов". Чувствительность метода 0,3 мг/л при объеме пробы 4 л. Однако такая чувствительность не отвечала поставленным задачам, поэтому последующие определения проводили спектрофотометрическим методом в ИК-области [5].

Углеводороды экстрагировали из пробы четыреххлористым углеродом, экстракт пропускали через колонку с окисью алюминия и измеряли интенсивность ИК-излучения на спектрофотометре ИКС-14А или UR-20 в области 2800–3200 см⁻¹, отвечающей величинам колебания групп $\geq\text{CH}$, $>\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$. Было выяснено, что природа углеводородов слабо влияет на ход калибровочной кривой, поэтому для ее построения использовали модельную смесь углеводородов, состоящую из 37,5% (по объему) изооктана, 37,5% гексадекана и 25% бензола. Чувствительность спектрофотометрического метода составляла 0,05 мг при объеме пробы 2 л при хорошей воспроизводимости результатов измерений. Кроме того, при этом исключается улетучивание углеводородов, что наблюдается при отгонке растворителя в весовом методе.

Определение неполярных углеводородов производили в различных районах Мирового океана. Район Балтийского моря исследовали в рейсе 16 НИС "Академик Курчатов" в октябре 1973 г. Схема отбора проб приведена на рис.1. Было отобрано 135 проб. При этом установлено, что содержание углеводородов убывает от прибрежной зоны к открытой части моря. Наиболее высокие концентрации обнаружены в северной части моря, в устье Финского и Рижского заливов, и прибрежной части южной и юго-восточной Балтики. Значительно содержание углеводородов в придонных горизонтах: в некоторых районах моря их концентрация там выше, чем на поверхности. Это относится как к мелководным районам (Рижский залив), так и к глубоководным (Готландская котловина).

Гидробиологические исследования, проведенные в этом районе под руководством профессора И.И.Николаева, показали высокое для осени содержание

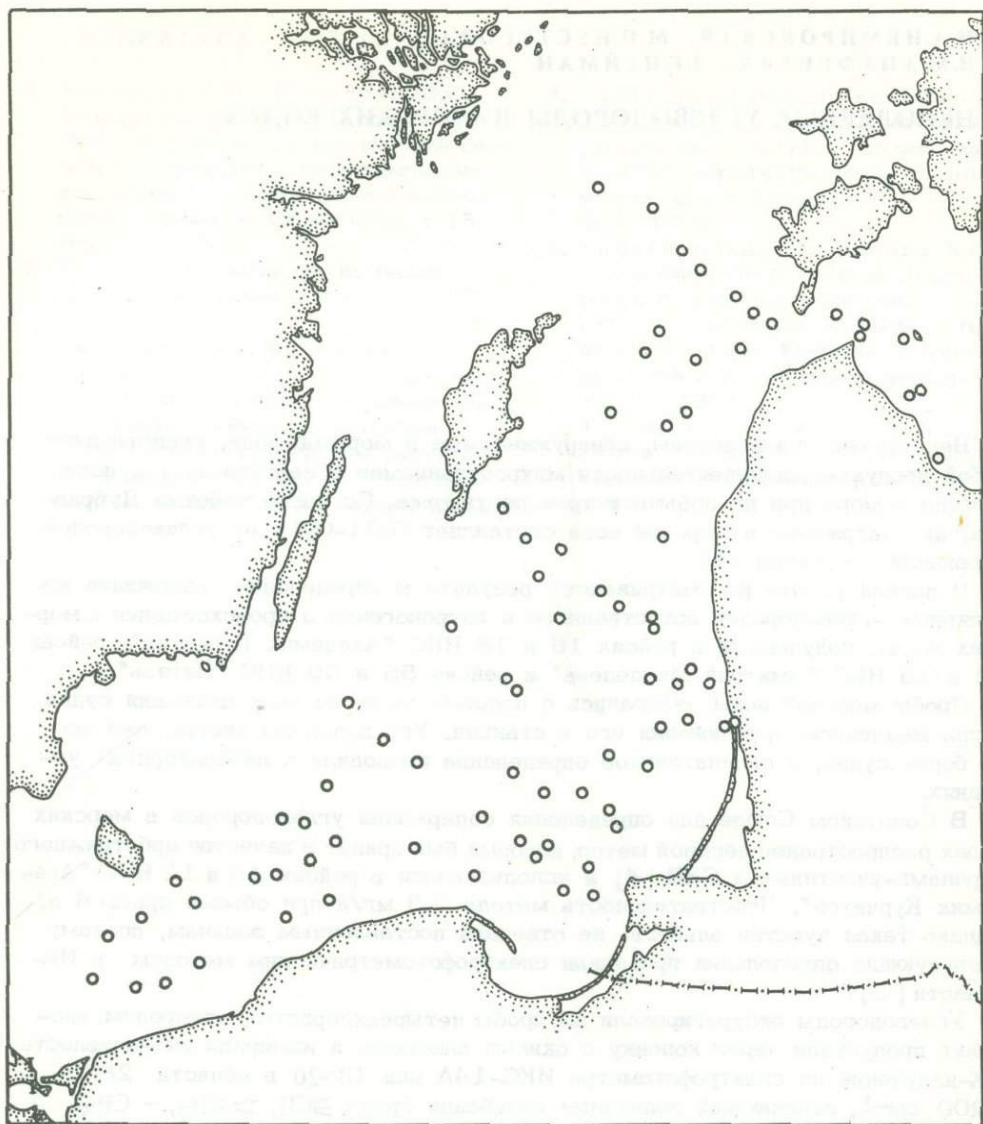


Рис. 1. Схема отбора проб в Балтийском море

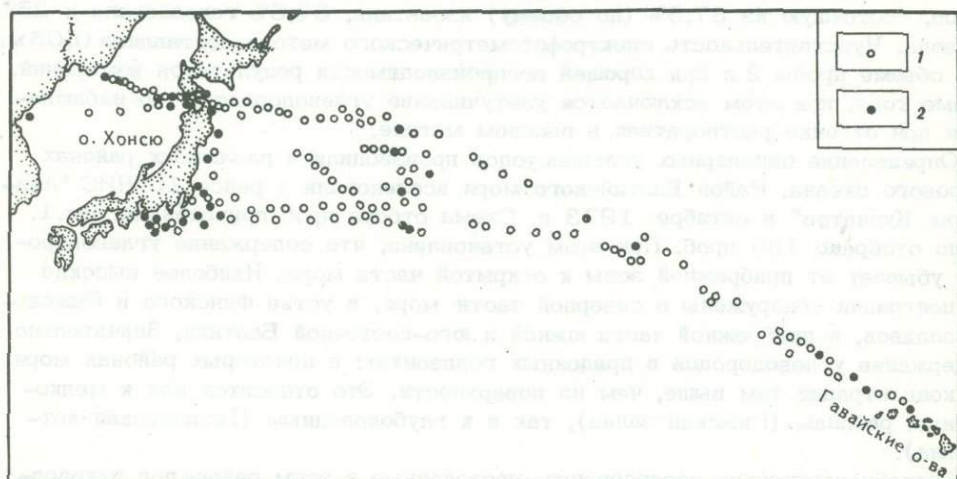


Рис. 2. Схема отбора проб в северо-западной части Тихого океана
 1 - концентрация углеводородов выше 0,05 мг/л, 2 - ниже 0,05 мг/л

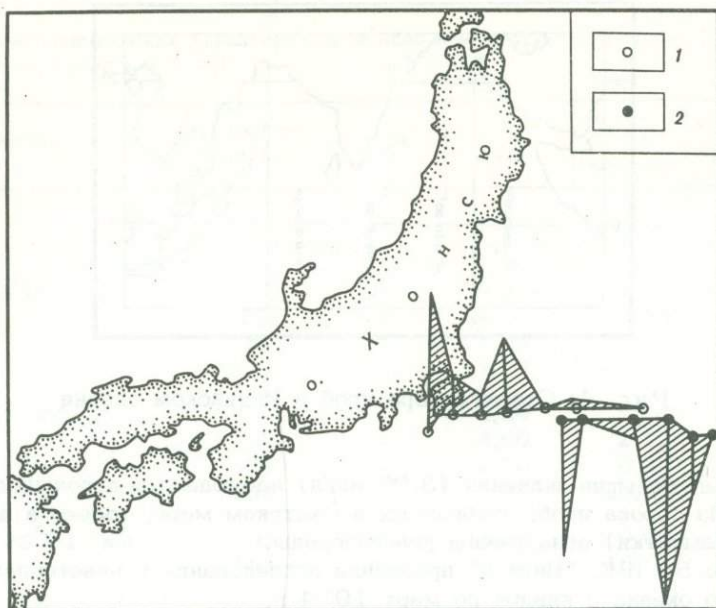


Рис. 3. Изменение концентрации неполярных углеводородов в районе о.Хонсю (в 1 см - 1 мг/л)

1 - пробы отобраны 3-6 июля, 2 - 10-11 июля

планктона и большую степень его гетерогенности. Обилие планктона указывает на эвтрофикацию водоема, а гетерогенность - на антропогенный характер процесса. Считают, что процесс эвтрофикации связан с повышенным содержанием в водоемах органических и минеральных соединений. Закономерно, что повышение плотности планктонных сообществ наблюдается в местах наибольшей концентрации углеводородов: северо-восточной части Балтики, особенно против устья Рижского залива, в районах Клайпеды и в Гданьской бухте, т.е. в зонах, прилегающих к крупным городам, а также в Штольпенском жолобе и в Борнхольмской котловине.

В рейсе 18 НИС "Академик Курчатов" в апреле-мае 1974 г. исследования проводили в Средиземном море. Пробы отбирали в основном в районе Тунисского пролива. Содержание углеводородов колебалось от 0,08 до 2,92 мг/л, но в большинстве проб концентрация составляла 1 мг/л. Средиземное море - район интенсивного судоходства, поэтому столь высокие концентрации углеводородов не являются неожиданными.

В Тихом океане, в Японском и Охотском морях исследования проводили с июня по октябрь 1974 г. в рейсах 12 и 13 НИС "Дмитрий Менделеев" и рейсе 56 НИС "Витязь". За этот период было отобрано 320 проб. Схема отбора проб представлена на рис. 2. Было выполнено 6 разрезов в районе Японского моря и открытой части Тихого океана, причем в обоих случаях углеводороды не были обнаружены. По-видимому, это можно объяснить тем, что наблюдения проводили в летне-весенний период, когда разложение неполярных углеводородов происходит с наибольшей скоростью [2]. Исключение составляли отдельные пробы, где содержание углеводородов достигало 0,06-0,08 мг/л, возможно, в связи со сбросом промывочных или подсланиевых вод с нефтеналивных судов.

Вместе с тем в исследуемом районе наблюдалось наличие углеводородов в прибрежных водах крупных промышленных центров, например в районе о-ва Хонсю, а также в зоне интенсивного судоходства (Сангарский пролив). Концентрация углеводородов в Сангарском проливе лежит в пределах 0,13-0,15 мг/л.

На рисунке 3 показано содержание углеводородов около о-ва Хонсю. Концентрация углеводородов сильно изменяется от пробы к пробе, причем

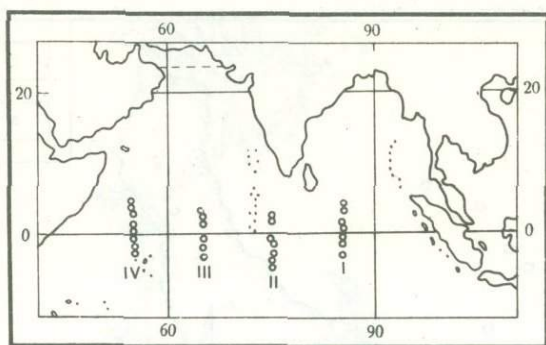


Рис. 4. Схема отбора проб в Индийском океане

относительно большие значения (3,90 мг/л) наблюдаются довольно далеко от острова. Из сорока проб, отобранных в Охотском море, только в двух (у побережья Камчатки) обнаружены углеводороды.

В рейсе 55 НИС "Витязь" проводили исследования в экваториальной части Индийского океана с января по март 1974 г.

Отбор проб, как показано на рис. 4, проводили на четырех полигонах: 85° в.д. (I полигон), 75° в.д. (II полигон), 65° в.д. (III полигон) и 54° в.д. (IV полигон) на разрезах от 4° ю.ш. до 4° с.ш. Одновременно на станциях систематически наблюдали за плавающими сгустками нефти. Такие сгустки - "смоляные шары" - были выловлены на II, III и IV полигонах.

Некоторые гидрохимические характеристики и распределение неполярных углеводородов приведены в таблице. Углеводороды в морской воде обнаружены на полигонах I и II, причем максимальная концентрация наблюдалась на полигоне I - 1,13 мг/л при общей тенденции некоторого неравномерного в исследованной области снижения содержания углеводородов с глубиной, за исключением двух станций на полигоне II.

Согласно работам Симонова и др. [3], углеводороды постепенно выносятся из динамически активных зон и накапливаются в относительно спокойных зонах. Исследуемый район представляет собой зону сильных поверхностных потоков. В зимний период в этой области проходит южная периферия Западного муссонного течения и северная часть Экваториального противотечения. На полигонах I-III эта граница лежит между 2 и 3° ю.ш., на полигоне IV - между 3 и 4° ю.ш.

Скорость муссонного течения на поверхности океана в плоскости экватора возрастает от 40 см/сек на востоке до 110-120 см/сек на западе. Накопление углеводородов наблюдается в районе, где скорость течения меньше (полигоны I и II).

Биологическое разложение углеводородов в рассматриваемой области затруднено, несмотря на то что значение pH 8,2-8,3 в поверхностных водах довольно высоко и насыщение их кислородом более 100%. На низкую биологическую активность указывает наличие нитратного азота в поверхностных водах. При активно протекающих процессах ассимиляции биогенных элементов содержание нитратов в слое фотосинтеза обычно очень низко и, как правило, соответствует аналитическому нулю.

В исследуемом районе нитраты содержатся в значительных количествах. Зарегистрирован выход на поверхность океана вод с содержанием нитратов 10-15 мкг-ат/л. Такое явление не характерно для экваториальных зон Тихого и Атлантического океанов.

Следовательно, содержание неполярных углеводородов в восточной части экваториальной области Индийского океана следует считать довольно высоким, несмотря на значительное удаление района от основных судоходных путей.

Изменение гидрохимических характеристик и неполярных углеводородов в Индийском океане на полигонах I и II

Координаты	Глубина, м	pH	O ₂ , мл/л	NNO ₃ ⁻ , мкг-ат/л	Углеводороды, мг/л
Полигон I					
03°01' ю.ш., 85°03' в.д.	0	-	4,58	0	1,02
	50	-	4,20	2,44	1,13
	125	-	1,94	21,0	0,60
	200	-	1,70	24,5	0,26
01°03' ю.ш., 85°00' в.д.	0	-	4,64	5,53	0,78
	50	-	4,60	2,12	0,15
	125	-	2,70	6,4	0,18
	200	-	1,39	26,1	0,10
00°01' с.ш., 85°01' в.д.	0	8,2	4,55	0,00	0,24
	125	8,1	2,50	15,0	0,18
00°58' с.ш., 85°02' в.д.	0	8,2	4,63	8,65	0
	50	8,2	4,81	10,7	0,19
	125	8,0	2,75	17,0	0,14
04°04' с.ш., 84°58' в.д.	0	8,2	4,69	0,0	0,19
	50	8,2	4,71	7,32	0,38
	125	8,0	1,38	31,4	0,20
	200	7,8	1,05	33,3	0,14
2°49' с.ш., 84°59' в.д.	0	8,2	4,60	-	0,29
	50	8,2	4,43	-	0,10
	125	7,9	0,99	-	0,10
	300	7,9	1,67	-	0
Полигон II					
1°01' с.ш., 74°59' в.д.	0	8,4	4,56	15,6	0,38
	100	8,3	3,78	19,6	0,12
	125	8,1	1,55	37,7	0,19
	150	8,0	1,47	38,2	0,10
0°01' с.ш., 74°48' в.д.	0	8,3	4,67	0,00	0,38
	100	8,2	1,88	8,00	0,22
	125	8,0	1,58	21,6	0,24
	150	8,0	1,57	24,0	0,64
	200	7,9	1,71	24,5	0,49
0°55' ю.ш., 74°49' в.д.	0	8,3	4,60	2,93	0,16
	100	8,3	4,00	10,00	0,24
	125	8,0	1,66	21,60	0,96
	200	7,9	1,70	24,20	0,85
04°00' ю.ш., 75°16' в.д.	0	8,4	4,68	4,69	0
	100	8,2	2,43	12,80	0,00
	125	8,0	1,86	21,4	0,10
	150	8,1	1,64	23,60	0,00
	200	8,0	2,00	25,40	0

Таким образом, исследования морских вод на содержание в них неполярных углеводородов показывают наличие их во всех районах Мирового океана. Количественные их значения в каждом отдельном районе обусловлены антропогенными и гидробиологическими факторами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубравски Р. Содержание углеводов в поверхностных водах Балтики. — Материалы Междунар. симпозиума стран-членов СЭВ "Загрязнение солоноватых морей". Гдыня, 1974.
2. Нельсон-Смит А. Загрязнение моря нефтью. Л., Гидрометеоздат, 1973.
3. Симонов А.И., Орадовский С.Г., Юшак А.А. Современное состояние химического загрязнения вод Северной Атлантики. — Метеорология и гидрология, № 3, 1974.
4. Токуев Ю.С., Орадовский С.Г. Усовершенствованный весовой метод определения нефтепродуктов в морской воде. — Труды ГОИН, т. 113, вып. 54, 1972.
5. Carlberg S.R., Skarstedt B.C. Determination of small amounts of non-polar hydrocarbons (oil) in sea water. — Meddellande Havsfiskellab, Iysekil (Göteborg), N 93, 1970.

„НОРМАЛЬНАЯ“ ВОДА И ЕЕ РОЛЬ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ХЛОРНОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МОРСКИХ ВОД

Аналитической лабораторией Института океанологии имени П. П. Ширшова АН СССР за период с 1956 по 1975 г. выпущено 84 серии ампул “нормальной” морской воды.

Несмотря на то что за последние годы количество изготавливаемых ампул с “нормальной” водой значительно возросло (с 4–5 тыс. до 8–9 тыс. в год), однако это количество не может полностью удовлетворить спрос организаций, ведущих океанографические работы.

Увеличение потребности в “нормальной” воде объясняется, во-первых, ростом числа организаций и судов, занимающихся исследованием морей и океанов, и расширением фронта их работ, во-вторых, заменой аргентометрического метода определения солёности морской воды по ее хлорности на потенциометрический с помощью солемеров, требующий во много раз больший объем нормальной воды.

Аттестуется советская “нормальная” вода (так же, как и датская) по хлорности. Для этого наряду с методом Серенсена–Фольгарта применяется модифицированный метод Ландингама, что позволяет увеличить статистический ряд анализов при меньшей затрате времени и получать более точную среднюю величину.

Лаборатория принимала участие в проверке советских солемеров на всех стадиях их разработки и промышленного изготовления. Для этого была изготовлена вода солёностью от 5 до 40‰, на которой проводились испытания солемеров межведомственной комиссией по использованию советских солемеров. Кроме того, для тарировки солемеров для завода-изготовителя было разлито 8 серий ампул с морской водой с солёностью от 5 до 40‰. Аналогичная серия ампул, но в более узком диапазоне солёности была сделана для Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии им. Д. И. Менделеева для контрольных испытаний солемеров.

В лаборатории была проведена проверка эталонного образца солемера, по которому на заводе тарируются солемеры, выпускаемые серийно заводом “Гидрометприбор”. В настоящее время этим заводом совместно с метрологическими организациями разрабатываются методические указания по проверке солемеров ГМ-65.

Поскольку солемеры проверяются по “нормальной” воде, Госстандарт СССР предложил Институту океанологии представить для утверждения методику приготовления и аттестации “нормальной” воды. Имеющаяся в лаборатории методика была пересмотрена и переработана с учетом новшеств, введенных за последние годы, и находится в стадии согласования с метрологической организацией, совместно с которой эта методика оформляется в виде технических условий.

В 1974 г. в соответствии с рекомендацией Международного совета по исследованию морей была проведена международная интеркалибрация солемеров. От Советского Союза в проведении интеркалибрации солемеров принимала участие аналитическая лаборатория Института океанологии АН СССР.

В качестве неизвестных проб для интеркалибрации солемеров служба “нормальной” воды в Дании по рекомендации Совета по изучению морей предложила

Таблица 1

Результаты определения солености по относительной электропроводности и химическим путем

Место отбора пробы	Cl, ‰	Число определений	Максимальное отклонение от среднего, ‰	Cl, ‰	Число определений	Максимальное отклонение от стандарта, ‰
	по относительной электропроводности			химическим путем		
Балтийское море	7,995	9	0,001	7,996	4	0,003
Средиземное море	38,128	9	0,002	38,129	2	0,002

изготовленные стандарты балтийской и средиземноморской воды. Работа проводилась по прописи и на пробах, присланных из Дании. Было получено по четыре ампулы с балтийской и средиземноморской водой неизвестной солености и по две ампулы "нормальной" воды серии 64 выпуска 1973 г. для установки солемера.

Определения производились на отечественном солемере ГМ-65 № 49 серийного выпуска Сафоновского завода "Гидрометприбор". Впоследствии в этих пробах (уже сверх программы) определялась хлорность объемно-весовым методом с применением индикатора феносафранина. Результаты приведены в табл.1, из которой видно, что соленость, определенная на солемере ГМ-65 и химическим путем, практически совпадает. Кроме того, результаты, полученные на отечественном солемере ГМ-65, укладываются в предварительные данные, присланные из Центра проведения интеркалибрации солемеров.

В лаборатории не прекращаются работы над усовершенствованием методов изготовления и контроля качества советской "нормальной" морской воды. Ведутся подготовительные работы по абсолютному определению хлорности воды по чистому металлическому серебру. Отобран и переработан высокоточный метод безиндикаторного определения остаточного хлора и избыточного серебра после осаждения хлоридов в морской воде с применением спектрофотометра "SPECORD".

Исследования по изучению физико-химических параметров морской воды по программе, одобренной Бюро секции химии океана Океанографической комиссии АН СССР и рабочей группой по океанографическим стандартам и таблицам, особенно изучение связей электропроводности с хлорностью в водах морей СССР, не имеющих прямого водообмена с океаном, были вызваны тем обстоятельством, что Международные океанологические таблицы для определения электропроводности, хлорности, плотности и других физико-химических параметров составлены на основании постоянства ионного состава вод Мирового океана и не отражают специфических особенностей таких морей, как Балтийское, Средиземное, Черное и др. Именно поэтому Службе "нормальной" воды в Дании ранее было предложено выпустить стандарты для определения хлорности и солености для Балтийского и Средиземного морей.

Со времени первых гидрологических исследований Черного моря была ясна необходимость экспериментального определения связи хлорности и солености для этого моря. Первая попытка вычисления хлорно-соленостного коэффициента для Черного моря была сделана А.А. Лебединцевым [5], но найденный им коэффициент 1,656 был явно ошибочным. Затем, в 1926 г., П.Т. Данильченко [3] опубликовал экспериментально определенные хлорные коэффициенты отдельно для слоев 0-200 и 100-2000 м, равные 1,815 и 1,808 соответственно. Однако из-за того, что соленость определялась не методом Сёрнсена [12] и неясности, каким методом определялась хлорность и расхождения в опре-

делении коэффициента между определением в 1 л и в 1 кг, данные не могли считаться достоверными, и поэтому в 1928 г. Вторым гидрологическим съездом была создана особая комиссия, которая должна была возглавить работу по определению физико-химических постоянных для Черного и Азовского морей и озер-морей Каспийского и Аральского [4, 6]. Попутно в процессе этих работ должен был быть решен вопрос о применимости "нормальной" воды океанского состава для определения солености и других параметров вод этих морей.

Из результатов исследований физико-химических постоянных для Черного моря были опубликованы данные М.В. Никитина по определению солености, хлорности и ионного состава после обработки их Н.В. Кондыревым и В.И. Юрьевым см. [2]. Ими была рассчитана формула связи между хлорностью и соленостью, определенной методом Сёрнсена [12], применявшимся для составления Гидрографических таблиц М. Кнудсена [10]. Формула составлена на основании анализа 10 проб воды, отобранных в слое 0-100 м:

$$S_{\infty}^{\%} = 1,7948 \cdot Cl + 0,1856.$$

Еще раньше (в 1932 г.) Э.В. Баярунас [1] были опубликованы данные о связи между хлорностью и соленостью для слоя воды 0-32 м:

$$S_{B_{\infty}}^{\%} = 1,815 \cdot Cl.$$

Так как автором соленость определялась по методу Ефремова (высушивание сухого остатка с содой при 180°C), то для получения сравнимых результатов С.В. Бруевич [2] ввел соответствующие поправки для приведения методики к виду, сравнимому с методом Сёрнсена, и получил коэффициент 1,814.

Затем в работах А.В. Рождественского [7 - 9], изучавшего ионный состав черноморских вод, была вычислена "реальная", по его определению, соленость. Связь между хлорностью и соленостью для поверхностных вод открытой части Черного моря выражена в виде

$$S_{P_{\infty}}^{\%} = 1,811 \cdot Cl.$$

В 1974 г. немецкий исследователь К. Кремлинг [11] измерял относительную электропроводность и хлорность в 122 пробах черноморской воды, отобранных на 14 гидрологических станциях, и нашел среднее значение связи между соленостью и хлорностью для всей толщи воды Черного моря равной

$$S_{\infty}^{\%} = 1,813 \cdot Cl.$$

Фактически, как нам известно, ни одна из этих формул до сих пор не применяется для вычисления солености Черного моря. Соленость вычисляется по Международным океанологическим таблицам. Если раньше с этим в какой-то мере можно было мириться, так как применяли один метод определения солености по хлорности и получали однозначные ошибки, то теперь это недопустимо, поскольку равные права и широкое применение получил второй метод определения солености по относительной электропроводности. Настраивают солемеры по океанской "нормальной" воде. В результате солености черноморской воды, вычисленные по хлорности и по относительной электропроводности, при одной и той же хлорности заметно отличаются (табл. 2).

Данные по солености, вычисленной по хлорности и по относительной электропроводности, приведенные в табл. 2, получены по пробам черноморской воды, отобранным с поверхности в центре восточной части моря и в районе Керченского пролива в июне 1972 г. и доставленным в аналитическую лабораторию в запаянных стеклянных ампулах. Хлорность определялась объемно-весовым методом с индикатором феносафранином, относительная электропроводность на австралийском солемере. Из таблицы видно, что разница между соленостью, вычисленной по относительной электропроводности и по хлорности по формуле Кнудсена, равна 0,02-0,03%. Здесь помещены солености, рассчитанные по имеющимся формулам для черноморской воды, и показана разность между этими значениями солености и соленостями, полученными по

Таблица 2

Соленость черноморской воды, рассчитанная по различным формулам

Cl_T	$S_{0,3}$	S_K	$S_{0,3} - S_K$	S_P	$S_{0,3} - S_P$
9,496	17,192	17,170	0,022	17,197	-0,005
9,545	17,279	17,259	0,020	17,286	-0,007
9,834	17,805	17,780	0,025	17,809	-0,004
10,115	18,316	18,287	0,029	18,318	-0,002
10,143	18,367	18,838	0,029	18,369	-0,002

Таблица 2 (окончание)

S_H	$S_{0,3} - S_H$	S_B	$S_{0,3} - S_B$	S_{Kp}	$S_{0,3} - S_{Kp}$
17,229	-0,037	17,225	-0,033	17,216	-0,024
17,317	-0,038	17,315	-0,036	17,295	-0,016
17,835	-0,030	17,839	-0,034	17,829	-0,024
18,340	-0,024	18,349	-0,033	18,338	-0,022
18,398	-0,023	18,399	-0,032	18,389	-0,022

Примечание. Cl_T - хлорность, определенная титрованием (%); обозначения солености S (‰): $S_{0,3}$ - по относительной электропроводности и Международным океанографическим таблицам; $S_K = 1,8050 \cdot Cl + 0,030$ (по данным Кнудсена [10]); $S_P = 1,811 \cdot Cl$ (по данным Рождественского [8]); $S_H = 1,798 \cdot Cl + 0,186$ (по данным Никитина [2]); $S_B = 1,815 \cdot Cl$ (по данным Баярунас [1, 2]); $S_{Kp} = 1,813 \cdot Cl$ (по данным Кремлинга [11]).

относительной электропроводности. Эти разности колеблются в пределах от $-0,002$ до $-0,038$ ‰.

Без специально поставленных детальных исследований трудно отдать предпочтение какой-либо из имеющихся формул. Необходимость постановки этих исследований очевидна, так как применение современных приборов и методов требует более точных знаний физико-химических показателей морских вод. Эти исследования должны решить вопрос о необходимости составления специальных таблиц для Черного моря или возможности ограничиться введением соответствующих поправок при использовании Международных океанографических таблиц.

По-видимому, необходимо начать эти исследования с изучения вопроса о выпуске "нормальной" черноморской воды. Наличие этой воды для настройки солемеров, очевидно, сократит ошибки при определении солености. Естественно, в этих исследованиях, крайне важных для Советского Союза, должны принять участие все научные гидрохимические центры и в первую очередь Институт океанологии АН СССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баярунас Э.В. К вопросу об определении хлорного коэффициента в воде Черного моря. - Гидрохимические материалы. т. 8, 1932.
2. Бруевич С.В. Химия и биологическая продуктивность Черного моря. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 7, 1953.

3. Данильченко Т.П. О соотношении сухого остатка и хлора в воде Черного моря. — Записки Крымского общества естествоиспытателей и любителей природы, т. 9, 1926.
4. Книпович Н.М. Установление гидрохимических постоянных для внутренних морей и соленых озер СССР. — Труды Второго всеююз. гидролог. съезда, ч. II, Л., изд. Гос.гидролог. ин-та, 1929.
5. Лебединцев А.А. О соотношении удельного веса, солености и хлора в морской воде и о способах их определения. — Вестн. рыбопромышл., № 10-12, СПб., 1901.
6. Никитин М.В. О необходимости установления гидрологических постоянных для воды Черного моря и работы Гидрофизического управления в этом направлении. — Труды Второго всеююз. гидролог. съезда, ч. II, Л., изд. Гос. гидролог. ин-та, 1929.
7. Рождественский А.В. Динамика главных ионов в поверхностной воде Варненского залива. — Гидрохимические материалы, т. 29, 1959.
8. Рождественски А.В. Сравнителни данни за йонния състав на водата и някой други хидрохимични показатели в Черно, Мраморно и Средиземно море. — Известия на института по рибовъдство и риболов, т. 4, Варна, 1964.
9. Рождественски А.В. Хидрохимична характеристика на Средиземноморската и Черноморската вода през декември 1963 година. — Известия на научно-изследователския институт за рибно стопанство и океанография, т. 6, Варна, 1965.
10. Knudsen M. Berechnung der hydrographischen Tabellen. — Wiss. Meeresuntersuchung, N.F., Bd. 6. Kiel, 1902.
11. Kremling K. Relation between chlorinity and conductometric salinity in Black Sea water. — The Black Sea — geology, chemistry and biology. Publ. Am. Assoc. Petrol. Geol. Tulsa (USA), 1974.
12. Sörensen S.P.L. Bestimmung des Chlor und Salzgehaltes. — Wiss. Meeresuntersuchung, N.F., Bd. 6. Kiel, 1902.

ИССЛЕДОВАНИЕ САМООЧИЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МОРСКИХ ВОД ОТ СОЛЯРОВОГО МАСЛА И ДДТ

В последние годы появилась необходимость изучения величин самоочищающей способности морских вод от нефтепродуктов и ДДТ (под самоочищающей способностью имеем в виду величины периодов полураспада нефтепродуктов и ДДТ, находящихся в морской воде). Процессы переноса этих веществ в донные осадки, живые организмы, атмосферу, по нашему мнению, не следует относить к понятию "самоочищающая способность морской воды", так как удаленные из воды, они все же существуют в природе. Поэтому величины периодов полураспада индивидуальных веществ-загрязнителей (углеводородов и ДДТ) зависят в первую очередь от физических, химических и микробиологических характеристик морских вод. Следовательно, даже воды различных районов и глубин одного моря могут иметь собственную величину "самоочищающей способности", меняющуюся во времени.

Нами предпринята попытка количественной оценки самоочищающей способности прибрежной черноморской воды от солярового масла и ДДТ путем экспериментального построения по данным лабораторных опытов кривых скоростей деградации.

Экспериментальные оценки величин периодов полураспада этих загрязнителей в естественных условиях нам представляются невозможными из-за неравномерного распределения загрязнений и изменчивости их распределения под влиянием динамических факторов.

Методика экспериментов. Опыты с соляровым маслом проводили в стеклянных емкостях, в которые вносили по 18 л воды и заданные количества солярового масла. Содержимое тщательно перемешивали и периодически отбирали пробы для определения содержания нефтепродукта. Перемешивание проводили электрической мешалкой в течение 10 мин, 1-2 раза в сутки и обязательно перед отбором проб. Соляровое масло определяли весовым методом [1], нефтеокисляющие микроорганизмы - методом, описанным в работе [2].

Опыты с ДДТ проводили без перемешивания в стеклянных емкостях на 1 л. Для этого в серию стеклянных емкостей вносили исследуемые пробы воды и заданные количества ДДТ в виде стандартного раствора ДДТ в ацетоне с концентрацией 5 мкг/л. Содержание склянок тщательно перемешивалось, и каждая склянка выдерживалась заданное время при определенных условиях. Затем определялось содержание ДДТ газохроматографическим методом на хроматографах "Цвет-105" и "Газохром-1106/Э". Способ введения ДДТ в исследуемую пробу с помощью ацетонового раствора заимствован из работы [3], и только этот способ является приемлемым для введения в пробу воды микрограммовых количеств малорастворимого ДДТ.

Кривые скорости распада строили в полулогарифмических координатах и периоды полураспада определяли графическим методом.

Эксперименты с соляровым маслом. Типичная кривая скорости распада солярового масла представлена на рис. 1, из которого видно, что зависимость логарифма концентрации нефтепродукта от времени его контакта с морской водой не линейна. Поэтому деградация солярового масла в условиях лабораторных

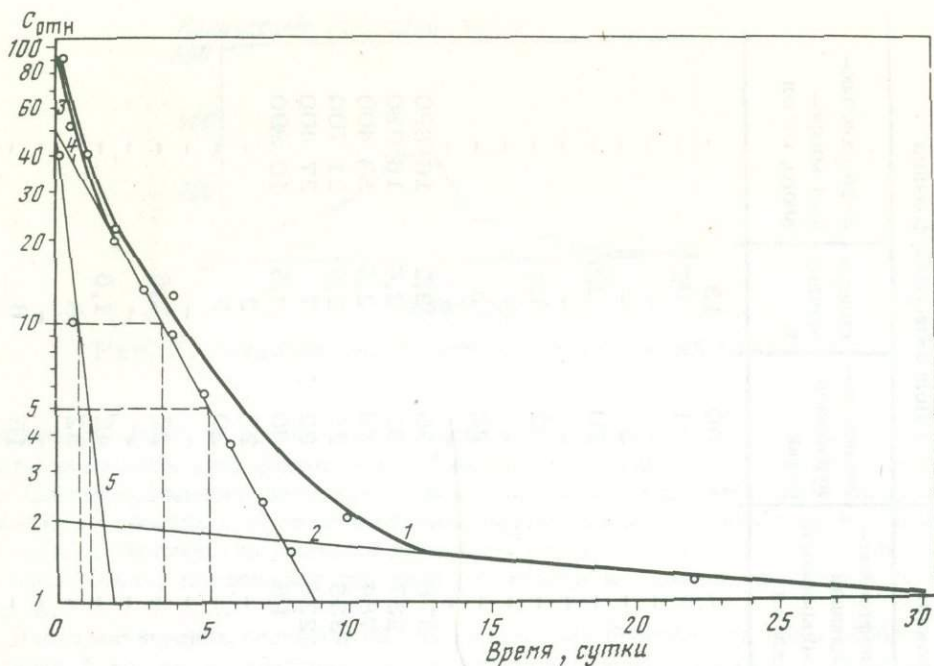


Рис. 1. Кривые скорости распада солярового масла в летний период 1974 г. Начальная концентрация 5 мг/л, перемешивание 1 раз в сутки; 1 - суммарная кривая; 2 - долгоживущая фракция; 3 - среднеживущая фракция; 4 - короткоживущая фракция; 5 - сумма 1-й и 2-й фракций

опытов не подчиняется уравнению кинетики реакции первого порядка

$$dc/dt = -CT^{-1} \ln 2 \quad (1)$$

[где T - период полураспада ($T = K^{-1} \ln 2$); K - константа скорости реакции первого порядка; C - концентрация; t - время], а протекает по законам кинетики сложных реакций. Следовательно, каждая кривая скорости распада является сложной и состоит из суммы прямых, описывающих скорость деградации составных частей (фракций) солярового масла. Из суммарной кривой 1 путем ее последовательного расчленения выделено три прямых (2, 4 и 5), отвечающих скоростям распада двух короткоживущих и одной долгоживущей фракции. Каждая фракция характеризуется собственной величиной периода полураспада, определяемой графическим методом (для долгоживущей фракции 2 $T_2 = 30$ суток, для короткоживущей фракции 4 $T_4 = 1,5$ дня, для короткоживущей фракции 5 $T_5 = 0,6$ дня). Следовательно, каждая фракция распадается независимо от других по закону скорости реакции первого порядка с собственной величиной T . Экстраполяция прямых 2, 4 и 5 на ординату позволяет определить содержание фракций в исходной смеси.

Сводные данные по величинам периодов полураспада всех фракций, количественному содержанию этих фракций в исходном соляровом масле, суммарному количеству нефтеокисляющих бактерий и характеристикам внешних условий опытов приведены в табл. 1, из которой видно, что для долгоживущих фракций в зависимости от условий проведения опытов величина T варьирует в пределах 20-90 суток, для короткоживущих - в пределах 1-4 дней и 0,4-1 суток. Идентифицирование в опытах различного количества фракций (2 или 3) с собственной продолжительностью жизни свидетельствует о приближенном делении солярового масла на данное количество фракций.

Более детальное определение кривых распада позволит идентифицировать большее количество фракций. Такие условия, как сезонность, температура в

Таблица 1

Количественные характеристики деградации солярового масла в естественной прибрежной воде

Сезон	Температура опыта, t°, C	С _{нач} , мг/л	Число перемешиваний в сутки	Освещенность	Короткоживущая фракция			Долгоживущая фракция			
					период полураспада, сутки	содержание, %	нефтеокисляющая микрофлора, кл/мл	период полураспада, сутки	содержание, %	нефтеокисляющая микрофлора, кл/мл	
Весна	17-18	0,5	1	Естественная	1,6	87	-	30	13	-	
		5	1	"	0,5	61	-	31	3	-	
	5	Нет	"	0,8	15	-	-	-	-	-	
				2,7	57	-	-	-	-	-	
	5	1	Затемнение	1	34	-	-	20	2,5	-	
				3,5	65	-	-	-	-	-	
	5	2	Естественная	0,4	25	-	-	32	2	-	
				1,6	50	-	-	-	-	-	
	Лето	24-25	5	1	"	1,6	15	-	22	3	-
						0,5	43	-	-	-	-
5		2	"	1,6	55	376	30	2,2	16 880		
				1,9	57	237	32	2,6	16 080		
5		1	Затемнение	1,6	82	784	46	2,5	33 400		
				1	35	333	25	2,5	21 700		
25		5	1	Естественная	1,9	69	228	22	7	27 400	
					3	87	98	30	4,5	10 890	
Осень		20	5	2	Естественная	2,1	57	-	29	2	-
					Затемнение	2,3	50	-	20	3	-
	5	1	Естественная	1,1	35	-	-	-	-		
				3,8	15	-	27	2,5	-		
	5	Нет	"	0,4	80	-	-	-	-		
				2,3	20	-	42	1,6	-		
	25	0,5	1	"	2,1	52	-	32	8	-	
					5	1	"	0,4	50	-	-
6	5	1	"	2,3	41	-	15	6	-		
				2,9	62	-	90	3	-		



Рис. 2. Динамика численности нефтеокисляющей микрофлоры

пределах 6–25°C, исходная концентрация в пределах 0,5–5 мг/л, интенсивность перемешивания, фактор освещенности, не оказывают в лабораторных опытах однонаправленного действия. Такое положение объясняется нерегулируемостью в условиях опытов количеством нефтеокисляющих микробов. Как видно из табл. 1, количество микробов в каждом опыте было различным, а динамика их численности, являющаяся типичной для одного из опытов, представлена на рис. 2.

Для практических расчетов по самоочищающей способности воды разброс величин T вполне удовлетворителен и для долгоживущей фракции с начальной концентрацией солярового масла 5 мг/л (0,2 мг/л — долгоживущая фракция) среднеарифметическая величина $T = 30$ суток.

Полученные данные позволили оценить и долю вклада микробиологического фактора в самоочищающую способность воды благодаря постановке специальных опытов по определению T солярового масла в безмикробной морской воде, составившей 83,5 дня. Сопоставление этой величины T с величиной $T = 30$ суток для естественной воды показало, что в условиях опытов в среднем 64% долгоживущей фракции солярового масла деградирует под влиянием нефтеокисляющих микробов. Удельная активность микробов составила величину $3,25 \cdot 10^{-6}$ мкг/кл за 30 дней, а величина периода полураспада с учетом количества нефтеокисляющих микробов с такой удельной активностью представляется эмпирической формулой

$$T = (83,5 - 0,08n), \quad (2)$$

где T — сутки; n — количество микробов (кл/мл).

Эксперименты с ДДТ. Типичная кривая скорости деградации ДДТ представлена на рис. 3, из которого видно, что зависимость между логарифмом концентрации ДДТ и временем контакта последнего с водой является линейной. Следовательно, процесс деградации ДДТ описывается по аналогии с фракциями солярового масла уравнением скорости реакции первого порядка. Эта закономерность обосновывается и теоретически, так как процесс деградации представляется как результат взаимодействия дихлордифенилтрихлорэтана в микрограммовых концентрациях с растворенным в воде кислородом, концентрация которого велика относительно концентрации ДДТ и практически постоянна



Рис. 3. Кривая скорости распада ДДТ в полулогарифмических координатах

Таблица 2

Величины периодов полураспада ДДТ

$t, ^\circ\text{C}$	Освещенность	T , сутки
18-20	Естественная	95
18-20	"	150
5	"	115
18-20	Затемнение	90
18-20*	Естественная	95

Примечание. Начальная концентрация ДДТ составляла 0,5 мкг/л.

*Перемешивание 1 раз в сутки, в других опытах перемешивания не производилось.

(0,5 мкг/л). Факторы освещенности, температуры и интенсивности перемешивания практически не влияют на величину T .

Сравнение полученных данных с литературными [3] показывает, что наши данные ($T = 150$ суток) для морских вод близки к данным работы [3] для океанских вод ($T = 180$ суток). Обе величины T , по-видимому, отражают реальное положение, но их экстраполяция на естественные условия должна быть оговорена определенными допущениями. Вероятно, величины T в лабораторных условиях несколько ниже аналогичных величин, свойственных естественным условиям, так как степень дисперсности ДДТ в природной среде ниже, чем в лабораторных опытах.

Сравнение данных по T для морских вод с аналогичными данными для почв (период полураспада от 2 до 10 лет) [3] свидетельствует о более высокой физико-химической и динамической агрессивности морских вод по отношению к ДДТ. Видимо, в частности, динамические условия в морской воде создают более высокую дисперсность фазы ДДТ, чем в почвах. Концентрация кислорода в водах выше, что также приводит к меньшей продолжительности жизни ДДТ в морских водах по сравнению с почвами.

Методика расчетов. Полученные данные позволили предложить методики расчета допустимых сбросов нефтепродуктов (типа солярового масла) и ДДТ в водоемы (например, бухты закрытого типа), содержащие воду с характеристиками, близкими к прибрежной черноморской воде.

Для расчета допустимых сбросов солярового масла сделали два допущения: 1) удельные активности нефтеокисляющих бактерий в лабораторных опытах и естественных условиях близки по величинам и 2) степень влияния физико-химических факторов на скорость распада в лабораторных опытах и естественных условиях одинакова. Тогда можно принять, что величина вклада микробиологического фактора в самоочищающую способность воды в естественных условиях прямо пропорциональна количеству нефтеокисляющих бактерий в море с неизменной удельной активностью и что величина T в безмикробной естественной воде равняется 83,5 дня, т.е. периоду полураспада долгоживущей фракции солярового масла в стерильной воде лабораторных опытов. Таким образом получаем формулу для расчета количества распадающейся долгоживущей фракции солярового масла

$$dC/dt = C(83,5 - 0,08n)^{-1} \ln 2. \quad (3)$$

Так, для примера взята гипотетическая бухта закрытого типа объемом 10^{11} л, которая в какой-то момент времени содержит 0,5 мг/л долгоживущей фракции солярового масла при условии прекращения сброса. Тогда, согласно формуле (3), при $n = 300$ для достижения уровня ПДК по нефтепродуктам потребуется ~ 180 суток. Для сохранения уровня ПДК в бухту при $n = 300$

в условиях лабораторных опытов. Влияния микробиологической среды на процесс деградации ДДТ не обнаружено, и поэтому самоочищающая способность морской воды от ДДТ обусловлена только физико-химическими процессами.

Сводные данные по величинам периодов полураспада и характеристикам внешних условий опытов приведены в табл. 2, из которых видно, что величины T в зависимости от условий проведения опытов варьируют в пределах 90-150 суток. Такое поведение ДДТ можно объяснить особенностями физико-химического состояния ДДТ в водах как малорастворимого соединения. При высоких концентрациях ДДТ (5 мкг/л) степень его дисперсности, особенно в условиях без перемешивания, ниже, чем при малых концентрациях

можно ежесуточно сбрасывать не более 58 кг долгоживущей фракции солярового масла.

Для расчета аналогичных данных по ДДТ формула (3) преобразуется к виду

$$dC/dt = C \ln 2 / 150, \quad (4)$$

где $T = 150$ суткам.

Согласно формуле (4), бухта практически очистится от ДДТ за 4 года (правило 10 T), а уровень концентрации ДДТ 0,5 мкг/л можно сохранить неизменным, если сбрасывать ежесуточно не более 230 г ДДТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Временная инструкция по определению нефтепродуктов в морской воде весовым методом. М., изд. ГУГМС при СМ СССР, 1972.
2. Ворошилова А.А., Дианова Е.В. Окисляющие нефть бактерии - показатели интенсивности биологического окисления нефти в природных условиях. - Микробиология, т. 20, № 4, 1952.
3. Cramer J. Model of the circulation of DDT on Earth atmospheric environment. New York-London, Pergamon Press, v.7, 1973.

ПРОЦЕССЫ, УПРАВЛЯЮЩИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ
КИСЛОРОДА В ОКЕАНЕ

Концентрация кислорода в любой точке океана определяется соотношением окислительных и восстановительных процессов, являющихся первичными процессами расходования и поступления кислорода, и обменных процессов с атмосферой и внутри водной толщи, которые являются хотя и вторичными процессами, но из-за своей большой скорости играют первостепенную роль в перераспределении кислорода между отдельными слоями и районами океана.

В океане молекулярный растворенный в воде кислород продуцируется при расщеплении воды в процессе фотосинтеза. Расходуется кислород на окислительные процессы: на дыхание живых организмов, на окисление органических и неорганических веществ, поступающих в океан при естественных природных и антропогенных процессах.

Процессы переноса в океане по своим масштабам за год не уступают окислительно-восстановительным (табл. 1). Как видно из таблицы, годовой перенос кислорода между океанами сопоставим с годовым продуцированием кислорода при фотосинтезе в океане и с годовым биохимическим потреблением кислорода в нем. В данном случае речь идет о переносе кислорода по горизонтали.

По вертикали перенос кислорода в океане осуществляется при конвективном и турбулентном перемешивании, а также при динамическом опускании и подъеме вод. Скорости течений измеряются единицами и десятками сантиметров в секунду. Скорости вертикального переноса кислорода на 3-6 порядков меньше скорости горизонтального переноса. При этом необходимо учитывать, что горизонтальные размеры океана больше вертикальных на 3-4 порядка. Молекулярной диффузией кислорода в обменных процессах можно пренебречь, так как она на 2-4 порядка меньше скорости турбулентного перемешивания.

Вертикальные структурные зоны в океанах, отдельные океаны и их районы существенно отличаются друг от друга по запасам и содержанию кислорода в зависимости от особенностей стратификации, циркуляции и биологической продуктивности вод.

В поверхностной структурной зоне океана, простирающейся в среднем до 300 м, идут следующие процессы: продуцирование кислорода при фотосинтезе (до 100 м), обмен кислородом с атмосферой, биохимическое потребление кислорода на дыхание живых организмов и на окисление органического вещества, главным образом нестойкого. Принято считать, что примерно 90% создаваемого ежегодно органического вещества разлагается до конечных продуктов в поверхностной структурной зоне [5, 8].

В поверхностной структурной зоне с наибольшей интенсивностью идут все динамические процессы: перемешивание вод при ветровом волнении, турбулентное перемешивание в течениях, которые в поверхностной структурной зоне имеют максимальные скорости. В этой же зоне максимально развито и конвективное перемешивание.

В поверхностной структурной зоне вода в наибольшей степени стратифицирована.

В промежуточной, глубинной и придонной структурных зонах биохимическое потребление кислорода (БПК) убывает с глубиной по экспоненциальному

Таблица 1

Главные составляющие годового круговорота кислорода и его запасы в океане

Составляющие круговорота кислорода и его запасы	Масса, 10^{12} т
Годовая продукция молекулярного кислорода в процессе фотосинтеза в Мировом океане	0,15
Годовое биохимическое потребление кислорода в океане	0,15
Годовой перенос кислорода при водообмене между океанами	0,15
Запас растворенного кислорода в океане	7,5
Запас молекулярного кислорода в атмосфере	1200

закону. Суммарная величина годового БПК в этих зонах толщиной в среднем 4000 м составляет примерно 10% от ежегодной продукции кислорода. БПК в единице объема в промежуточной структурной зоне в среднем на порядок меньше, чем в слое фотосинтеза, в глубинной зоне — на два порядка, а в придонной — на три порядка.

Поверхностная структурная зона снабжается кислородом из слоя фотосинтеза и при обмене с атмосферой на всей площади океана путем конвективного и турбулентного обмена. Промежуточная структурная зона до слоя с минимальным содержанием кислорода снабжается им также на всей площади океана путем турбулентного обмена с поверхностной структурной зоной.

Глубже слоя минимальной концентрации кислорода промежуточная, глубинная и придонная структурные зоны аэрируются из поверхностной структурной зоны не на всей площади океана, а только в районах формирования промежуточных, глубинных и придонных вод, в полярных и субполярных широтах. Распространяясь из очагов формирования, эти воды снабжают кислородом другие части океанов на соответствующих глубинах. Такой способ снабжения кислородом возможен при малых величинах годового БПК и при относительно больших скоростях движения промежуточных, глубинных и придонных вод.

Промежуточный минимум кислорода существует на тех глубинах, где соотношение между поступлением кислорода (сверху при турбулентном и конвективном обмене с поверхностными водами и снизу при адвективном обмене с промежуточными и глубинными водами) и потреблением его на окислительные процессы минимально.

Наибольший вклад в описание механизма образования и причин существования кислородного минимума в океане внесли Д.А. Сметанин [9] и В.А. Бубнов [1-3]. Д.А. Сметанин поддержал и развил все наиболее рациональное во взглядах Г.Вюста [12], Х.Сейвелла [10] и Х.Свердруп [11] о роли динамических и биохимических факторов в образовании слоев с минимальным содержанием кислорода. Он придерживался мнения Х.Сейвелла о том, что "минимум кислорода является результатом пропорционально большего потребления кислорода по отношению к его поступлению в единицу времени, чем в выше- и нижележащих слоях". По моему мнению, это положение универсально, его можно применять для объяснения минимума любого химического элемента. Если его перефразировать, то его можно использовать и для объяснения происхождения максимума кислорода: максимум есть результат пропорционально большего поступления кислорода по отношению к его потреблению в единицу времени, чем в выше- и нижележащих слоях. Это положение пригодно также для объяснения увеличения содержания кислорода выше и ниже промежуточного минимума кислорода. Конкретные данные приведены в работе [4].

Таблица 2

Годовое биохимическое потребление кислорода в различных по продуктивности районах океана (средние значения)

Слой, м	Потребление кислорода (мг/л) в районах с годовой продукцией кислорода, г O ₂ /м ² .год				
	3000 (исключительно высокопродуктивные)	1250 (высокопродуктивные)	600 (среднепродуктивные)	300 (малопродуктивные)	150 (ультрамалопродуктивные)
0-100	48,0	20,0	9,6	4,8	2,4
100-200	2,1	0,87	0,42	0,21	0,10
200-500	0,5	0,28	0,10	0,05	0,025
500-1000	-	0,05	0,024	0,012	0,006
1000-2000	-	0,025	0,012	0,006	0,003
2000-3000	-	0,020	0,010	0,005	0,002
3000-5000	-	0,12	0,006	0,003	0,001

В настоящее время благодаря работам Б.А. Скопинцева [6-8] и других исследователей имеется установившееся мнение об особенностях вертикального распределения БПК. В верхнем 200-метровом слое годовое БПК максимально, так как именно в нем окисляется в среднем до 90% всей ежегодно создаваемой первичной продукции. Остальные 10% окисляются в столбе воды высотой в среднем 4 км. По величине БПК различные районы океана отличаются друг от друга на один-два порядка, т.е. так же, как и по величине годовой первичной продукции. В табл. 2 приведены конкретные величины годового БПК в различных по продуктивности районах океана. Из этой таблицы видно, что с глубиной БПК только уменьшается без каких-либо промежуточных максимумов. Иное дело с поступлением кислорода на глубины океана. Если нарисовать вертикальный профиль поступления кислорода, на нем были бы видны максимумы и минимумы, зависящие от стратификации и адвекции вод, от особенностей их турбулентного перемешивания, от динамического их подъема или опускания, обусловленных циклонической или антициклонической системами циркуляции, от смены направления движения вод в различных структурных зонах. Такой сложный характер вертикального профиля поступления кислорода характерен для подавляющей части площади океана. Только в очагах формирования североатлантических и антарктических вод поступление кислорода ко дну равномерно уменьшается без каких-либо экстремумов. Для очагов формирования названных вод характерно наиболее простое распределение кислорода с максимумом на поверхности и минимумом у дна.

Зная теперь действительное изменение величин БПК с глубиной и сложный характер вертикальной кривой поступления кислорода, правильнее было бы изложить общее положение о причинах происхождения минимумов кислорода следующим образом: минимум кислорода образуется и существует на тех глубинах, где отношение между скоростью поступления и потребления минимально по сравнению с этим отношением в выше- и нижележащих слоях. Тем самым подчеркивается, что в многообразии вертикального распределения кислорода в океанах и морях главенствующая роль принадлежит неравномерности поступления кислорода, определяемая физическими факторами - горизонтальной и вертикальной адвекцией вод, турбулентным перемешиванием и стратификацией вод и системой их циркуляции.

Указанное положение пригодно и для объяснения причин существования не только одного, но и нескольких минимумов кислорода.

Промежуточные минимумы (так же как и максимумы) кислорода в океане имеют свои очаги формирования и распространяются путем переноса вод с течениями. Очаги промежуточного минимума кислорода находятся у дна в районе шельфов в областях с высокой первичной продукцией или на промежуточных глубинах в средних частях циклонических круговоротов, для которых также характерна высокая первичная продукция. Очаги формирования промежуточного максимума кислорода располагаются в зонах планетарных конвергенций и антициклонических круговоротов, а также в полярных районах с глубокораспространяющейся конвекцией.

В южных субтропических, тропических и экваториальном районах океана существует два промежуточных минимума кислорода, разделенных слоем с промежуточным максимумом кислорода. Образование двух минимумов кислорода происходит при вторжении субантарктических промежуточных вод с относительно высоким содержанием кислорода в слой с пониженной концентрацией кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубнов В.А. Закономерности распределения минимальных концентраций кислорода в Атлантическом океане. — *Океанология*, т. 6, вып. 2, 1966.
2. Бубнов В.А. Некоторые закономерности формирования слоя кислородного минимума в северной части Атлантического океана. — *Океанология*, т. 7, вып. 6, 1967.
3. Бубнов В.А. О формировании кислородного минимума в океане. — *Труды Атлант. НИРО*, вып. 27. Калининград, изд. НИРО, 1970.
4. Иваненков В.Н., Губин Ф.А. Водные массы и гидрохимия западной и южной частей Индийского океана. — *Труды Морского гидрофиз. ин-та АН УССР*, т. 22. М., Изд-во АН СССР, 1960.
5. Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). — *Труды Гос. океанограф. ин-та*, вып. 17 (29). Л., Гидрометеиздат, 1950.
6. Скопинцев Б.А. Расчет образования и окисления органического вещества в морских водах. — *Океанологические исследования*, № 13, М., "Наука", 1964.
7. Скопинцев Б.А. Некоторые соображения о распределении и состоянии органического вещества в водах океана. — *Океанология*, т. 6, вып. 3, 1966.
8. Скопинцев Б.А. Потребление кислорода в глубинных водах океанов. — *Океанология*, т. 15, вып. 5, 1975.
9. Сметанин Д.А. О причинах возникновения слоя кислородного минимума и закономерностях его расположения в океане. — *Труды Ин-та океанологии АН СССР*, т. 33. М., Изд-во АН СССР, 1959.
10. Seiwel H.R. The minimum oxygen concentration in the western basin of the North Atlantic. — *Papers in Phys. Oceanogr. a. Meteorol.*, v. 3, N 3, 1937.
11. Sverdrup H.U. On the explanation of the oxygen maxima and minima in the ocean. — *J. Conseil.*, v. 13, N 2, 1938.
12. Wüst G. Schichtung und Zirkulation des Atlantischen Ozeans. Die Stratosphäre. — *Wiss. Erg. Dtsch. Atlant. Exp. "Meteor"*, 1925–1927, Bd. 6, 1935.

ХИМИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ ВОД, ЗАПОЛНЯЮЩИХ ГЛУБОКОВДНЫЕ ЖЕЛОБА МИРОВОГО ОКЕАНА

Глубоководные желоба, верхний край которых находится на глубине 5000–6000 м, а максимальные глубины достигают 10 000–11 000 м, составляют незначительную долю объема вод Мирового океана. Тем не менее они представляют важный объект исследования из-за своего исключительного своеобразия. Вода в желобах находится под большим гидростатическим давлением (500–1100 атм), при котором заметно проявляется ее сжимаемость. Именно в желобах поток тепла от дна достигает максимума, из-за которого конвективное перемешивание вод идет от дна до их верхнего края. На ультраабиссальных глубинах присутствует глубоководная фауна как в воде, так и на дне. Высказывались предположения о наличии тяжелой воды в тонком придонном слое желобов. Были предположения об относительной застойности вод в желобах и предложения о сбросе в них радиоактивных, отравляющих и других ядовитых веществ. В глубоководных желобах наиболее доступен слой Мохоровичича – слой раздела между земной корой и мантией. Поэтому изучение глубоководных желобов представляет несомненный интерес.

Все глубоководные желоба в океанах расположены в сейсмически активных зонах островных дуг и разломов материковых плит. Наибольшее их число в Тихом океане (20). В Атлантическом океане их 4, в Индийском – 1 (табл. 1).

В Тихом океане большинство глубоководных желобов (за исключением желоба Банда) заполнены придонными водами антарктического происхождения. В желобах западной части Тихого океана – Ново-Гебридском, Витязь, Сан-Кристобаль, Бугенвильском, Филиппинском, Рюкю, отделенных от центральной части океана хребтами и возвышенностями, находится смесь глубинных тихоокеанских и сильно трансформированных придонных антарктических вод. На трансформацию придонной антарктической воды большое влияние оказывает рельеф дна. Севернее антарктической конвергенции верхняя граница придонных антарктических вод располагается на глубинах порядка 4000 м. Хребты и возвышенности с подобными и меньшими глубинами способствуют наибольшей трансформации придонных антарктических вод над ними из-за интенсивного смешивания с глубинными тихоокеанскими водами. Высота хребтов и возвышенностей, их число на пути распространения придонных антарктических вод, а также удаленность от материкового склона Антарктиды определяют степень их трансформации, а значит и величины химических характеристик вод на абиссальных глубинах.

Желоб Банда отделен от океана порогами с глубинами над ними менее 1000 м. Поэтому он заполнен местными и тихоокеанскими водами, существенно отличающимися по своим физическим и химическим характеристикам от глубинных и придонных вод Тихого океана.

В Яванском желобе (Индийский океан) находится смесь придонных вод североиндийского и антарктического происхождения.

В Атлантическом океане только Южно-Сандвичев желоб заполнен придонными антарктическими водами. В желобах Романш и Пуэрто-Рико придонные североатлантические воды сменяются придонными антарктическими, и наоборот.

Таблица 1

Глубоководные желоба в Тихом, Атлантическом и Индийском океанах

Желоб	Максимальная глубина, м	Желоб	Максимальная глубина, м
Тихий океан		Ново-Гебридский	7570
Алеутский	7820	Тонга	10880
Курило-Камчатский	9580	Кермадек	10050
Японский	8410	Перуанско-Чилийский	8070
Идзу-Бонинский	9980	Центрально-Американский	6660
Волкано	9150	Атлантический океан	
Марианский	11020	Пуэрто-Рико	8390
Яп	8530	Романш	7860
Палау	8140	Кайман	7680
Рюкю	7500	Южно-Сандвичев	8430
Филиппинский	10500	Индийский океан	
Банда	7440	Яванский	7450
Бугенвильский	9140		
Сан-Кристобаль	7320		
Витязь	6150		

Иногда в этих желобах можно наблюдать смесь обеих вод или их слои друг над другом с "пилообразным" распределением максимумов и минимумов физических и химических характеристик. В желобе Кайман Карибского моря (соединяющегося с Атлантическим океаном проливом с глубинами 2000 м) находятся глубинные воды североатлантического происхождения.

Придонные воды североатлантического, североиндийского и антарктического происхождения в очагах своего формирования существенно отличаются друг от друга по химическим характеристикам (табл. 2).

Глубинные воды Атлантического, Индийского и Тихого океанов (вблизи своей нижней границы) также заметно отличаются друг от друга (табл. 3).

На пути распространения от Антарктики в северном направлении придонная антарктическая вода трансформируется главным образом при перемешивании с глубинной водой, а также и под влиянием биохимических и физико-химических процессов. В Тихом и Индийском океанах в северном направлении она обедняется кислородом, обогащается фосфатами, нитратами и кремневой кислотой и незначительно осолоняется. В Атлантическом океане в том же северном направлении изменение химических характеристик (кроме солености) противоположное. Придонная антарктическая вода при смешивании с глубинной и придонной североатлантической водой обогащается кислородом, сильно обедняется фосфатами, нитратами, кремневой кислотой и значительно осолоняется. В силу указанных причин глубоководные желоба по своим химическим характеристикам закономерно отличаются друг от друга в зависимости от степени трансформации придонных вод и удаленности от очагов их формирования. Это положение будет проиллюстрировано ниже при анализе табл. 5, после рассмотрения закономерностей вертикального распределения химических характеристик в желобах.

В работе [3] было показано, что самой замечательной закономерностью всех глубоководных желобов Мирового океана, заполненных придонной водой антарктического происхождения, является их однородность по вертикали по всем химическим параметрам (за исключением pH, изменяющегося с увеличением гидростатического давления). Это положение не относится к тем желобам, в которых происходит или полная смена, или имеется одновременное

Таблица 2

Химическая характеристика придонных вод в очагах их формирования

Водная масса	S, % ($n \pm 0,02$)	Alk/Cl ($n + 0,001$)	O ₂ , мл/л ($n \pm 0,2$)	SiO ₃ , мкг-ат Si/л	NO ₃ , мкг-ат N/л ($n \pm 2$)	PO ₄ , мкг-ат P/л ($n \pm 0,1$)
Североатлантическая	34,92	0,125	6,3	25±5	12	1,0
Североиндийская	34,73	0,128	3,6	150±5	32	2,5
Антарктическая	34,67	0,129	5,8	110±10	30	2,2

Таблица 3

Химическая характеристика глубинных вод океанов (между северной границей океанов и 40° ю.ш. на глубине 4000 м)

Океан	S, %	Alk/Cl ($n \pm 0,001$)	O ₂ , мл/л ($n \pm 0,5$)	SiO ₃ , мкг-ат Si/л ($n \pm 10$)	NO ₃ , мкг-ат N/л ($n \pm 5$)	PO ₄ , мкг-ат P/л
Атланти- ческий	34,82±0,10	0,126	5,5	50	20	1,5±0,5
Индийский	34,75±0,05	0,128	4,5	130	32	2,4±0,2
Тихий	34,69±0,01	0,129	4,0	150	35	2,5±0,2

присутствие двух придонных вод разного происхождения, существенно различающихся по своим химическим характеристикам (желоба Пуэрто-Рико, Романш, Яванский). К такому выводу стало возможным прийти только после анализа качества гидрохимических материалов и отбраковки сомнительных данных, имевшихся к концу 50-х годов [3,8].

Если исходить из опубликованных (неотбракованных) материалов экспедиций, занимавшихся исследованием глубоководных желобов, то видимой закономерностью в вертикальном распределении растворенного кислорода, фосфатов, щелочности, pH, иногда солености и кремнекислоты в желобах является "пилообразность" с множеством непонятных минимумов и максимумов. Как было подробно показано в работе [3], эта неоднородность была вызвана влиянием коррозии внутренней поверхности металлических батометров, а также их фильтрацией из-за отсутствия компенсаторов гидростатического давления на ультраабиссальных глубинах. Когда эти недостатки были устранены, выявилась действительная закономерность вертикального распределения химических параметров в глубоководных желобах - их однородность (в пределах погрешности химических определений), согласующаяся с основной идеей о свойствах придонных и глубинных вод и с представлениями о скоростях химических процессов на абиссальных и ультраабиссальных глубинах. Последующее применение батометров, не подверженных коррозии, с компенсаторами гидростатического давления (в конце 60-х и в 70-е годы) полностью подтвердило вывод о вертикальной однородности по химическим характеристикам вод, заполняющих глубоководные желоба (за исключением желобов Пуэрто-Рико, Романш и Яванского).

А.М. Муромцев писал [5], что придонные воды, так же как и глубинные, по своему происхождению относятся к вторичному типу вод, обладающему большой однородностью по своим физическим параметрам. Смесь глубинных и придонных вод обладает еще большей однородностью не только по физическим, но и по химическим показателям. Здесь уместно вспомнить меткое выражение Ю.М. Шокальского, высказанное им в начале нашего века, о химической однородности вод на больших глубинах. Он говорил, что, если иметь

надежные данные о величине химических характеристик на больших глубинах, можно было бы проверять точность работы того или иного аналитика. Теперь такие надежные данные есть, хотя их все же мало.

Скорость биохимических процессов на больших глубинах, и тем более на ультраабиссальных, чрезвычайно мала. Здесь разлагается преимущественно стойкое органическое вещество, так как нестойкое почти полностью разлагается в вышележащих слоях. По данным Б.А. Скопинцева [6, 7], на глубинах 4000 м и более биохимическое потребление кислорода составляет тысячные доли миллилитра на литр в год, что равняется выделению кремния, азота и фосфора соответственно 10^{-4} , 10^{-5} и 10^{-6} мкг/л-год.

Учитывая скорости вертикальных и горизонтальных движений воды в желобах (порядка 10^{-5} и 10^{-1} см/сек, а возможно и более¹), накопления биогенных элементов или исчерпания запасов кислорода в них нельзя ожидать.

Химические процессы растворения взвесей органического и терригенного происхождения играют известную роль в создании направленных особенностей в вертикальном распределении активной реакции, щелочного резерва, степени насыщения вод карбонатом кальция. На глубинах верхнего края желобов карбонатсодержащий материал взвеси (частицы менее 50 мк) в основном растворяется. В самих желобах продолжают растворяться частицы диаметром более 100 мк, но они составляют незначительную часть взвеси. При растворении карбонатсодержащих взвесей будет повышаться активная реакция и щелочной резерв. Но масштабы этого явления настолько малы, что не улавливаются современными аналитическими методами. Например, содержание взвеси в Курило-Камчатском желобе на глубине 4000-6000 м, по данным А.П. Лисицына [4], находится в пределах 1-5 мг/л. Содержание органических остатков в них менее 5%, т.е. порядка 50-250 мкг/л. Содержание карбоната кальция в этих остатках менее 5%, т.е. порядка 2-10 мкг/л. Если даже CaCO_3 будет растворяться только в слое от верхнего края желоба до дна, увеличение рН и щелочного резерва будет соответственно менее 0,01 и 0,005 мг-экв/л.

Учитывая относительно крутые склоны желобов, превышающие 2° (когда тончайшие осадки могут прийти в движение [2]), можно предполагать, что на химический режим желобов окажут заметное влияние оползни, суспензионные и грязевые потоки. Их появлению в желобах способствуют довольно частые землетрясения, так как желоба находятся в наиболее сейсмически активных районах Земли. Предположим, что явление оползней и суспензионных потоков происходит постоянно в той или иной части желоба и содержание взвеси в водах желоба может возрасти в 2-10 раз. При таком увеличении мутности изменение в концентрации кислорода, фосфатов, силикатов, рН и щелочного резерва происходит, но на величины, не превышающие обычных ошибок анализа. Чтобы сорбционные процессы проявились за короткое время заметным образом, содержание взвеси в воде должно быть более 50 мг/л. Влияние увеличения концентрации взвеси на биохимические процессы скажется также в весьма малой степени, так как в данном случае будет окисляться стойкое органическое вещество, прошедшее стадии разложения в течение длительного времени.

Итак, однородность в распределении химических характеристик в глубоководных желобах обуславливается очень малой скоростью биохимических и химических процессов на ультраабиссальных глубинах, конвективным перемешиванием, идущим от дна до верхнего края желобов из-за теплового потока со дна, и тем, что влияние внешних факторов, приводящих к изменчивости химических характеристик, просто не доходит до ультраабиссальных глубин.

¹На французском батискафе "Архимед" на максимальных глубинах Курило-Камчатского и Идзу-Бонинского желобов у дна были обнаружены течения со скоростью около 10 см/сек (цит. по [1]).

Таблица 4

Распределение кислорода (мл O_2 /л), фосфатов (мкг-ат P/л) и кремнекислоты (мкг-ат Si /л) в глубоководных желобах Пуэрто-Рико и Курило-Камчатском

Глубина, м	Пуэрто-Рико			Курило-Камчатский		
	O_2	P ($n \pm 0,1$)	Si	O_2	P ($n \pm 0,1$)	Si ($n \pm 5$)
4000	6,1±0,1	1,4	23±3	3,5±0,1	2,5	145
4500	6,0±0,1	1,4	25±3	3,6±0,1	2,4	145
5000	5,8±0,1	1,5	33±2	3,7±0,1	2,4	145
5500	5,7±0,1	1,6	47±3	3,8±0,1	2,4	145
6000	5,6±0,1	1,7	55±2	3,8±0,05	2,4	145
6500	5,3±0,3	1,8	55±2	3,8±0,05	2,4	145
7000	5,4±0,2	1,8	55±2	3,8±0,05	2,4	145
7500	5,5±0,1	1,8	55±2	3,8±0,05	2,4	145
8000	5,5±0,1	1,8	54±2	3,8±0,05	2,4	145
8200	5,8±0,1	1,6	50±2	3,8±0,05	2,4	145

Если отмеченная однородность нарушается, это указывает на присутствие вод иного происхождения. Рассмотрим в качестве последнего примера желоб Пуэрто-Рико. Распределение химических характеристик в нем (осредненные данные по 4 станциям, выполненным В.В. Волостных [9]) представлено в табл. 4. Для сравнения в этой же таблице приведены материалы по Курило-Камчатскому желобу [3].

В январе 1973 г. в желобе Пуэрто-Рико выше 5000 м располагалась придонная североатлантическая вода с относительно высоким содержанием кислорода ($> 5,8$ мл/л) и пониженной концентрацией фосфатов ($< 1,5$ мкг-ат P/л) и кремнекислоты (< 40 мкг-ат Si/л). В слое от 5000 до 8000 м

Таблица 5

Химическая характеристика вод, заполняющих глубоководные желоба

Желоб	S, % ($n \pm 0,01$)	Alk/Cl ($n \pm 0,001$)	O_2 , мл/л ($n \pm 0,1$)
Кермадек, Тонга	34,68	0,128	4,8
Ново-Гебридский, Витязь, Сан-Кристоваль, Бугенвиль Филиппинский	34,68	0,128	3,5
Рюкю	34,69	0,128	3,6
Палау, Яп, Марианский	34,69	0,128	3,5
Волкано, Идзу-Бонинский	34,69	0,128	4,1
Японский	34,69	0,128	4,0
Курило-Камчатский	34,69	0,129	4,0
Алеутский	34,69	0,129	3,8
Чилийский	34,69	0,128	3,7
Перуанский	34,69	0,128	3,7
Центрально-Американский	34,69	0,128	3,4
Южно-Сандвичев	34,67	0,127	3,0
Банда	34,61	0,126	5,5
			2,2

*1 С поправкой на гидростатическое давление.

*2 Точность измерения ± 10 мкг-ат Si/л.

находилась смесь придонных вод североатлантического и антарктического происхождения, причем доля последних особенно велика (>40%) в слое 6200-7500 м. Глубже 8000 м доля придонных вод североатлантического происхождения возрастала, что видно по увеличению концентрации кислорода и уменьшению содержания фосфатов и кремнекислоты.

В Курило-Камчатском желобе от 5500 м до дна присутствуют только трансформированная при смешивании с глубинной северотихоокеанской водой придонная антарктическая вода, однородная по своим параметрам (в пределах точности химических определений) не только по вертикали, но и на всем 2000-километровом протяжении желоба. В работе [3] было показано, что значения химических характеристик желобов, заполненных придонными антарктическими водами разной степени трансформации, равны их величинам в придонных водах, окружающих желоба на глубине его верхнего края. Это положение относится ко всем желобам Мирового океана, кроме желобов Пуэрто-Рико, Романш и Яванского.

В этой же работе на примере Курило-Камчатского желоба, по которому имеется максимальное количество проб, взятых в различные годы, было показано, что изменчивость химического режима вод на ультраабиссальных глубинах как кратковременная, так и многолетняя (за 4, 13 и 17 лет), в пределах точности химических определений, отсутствует. Анализ материалов по другим глубоководным желобам показывает, что это положение справедливо для всех желобов, кроме желобов Романш, Пуэрто-Рико и Яванского. Межгодовая изменчивость в желобах Романш и Пуэрто-Рико в зависимости от интенсивности проникновения на юг придонных североатлантических вод или поступления на север придонных антарктических вод, может достигать: по солености $\pm 0,10 \div 0,20 \text{ ‰}$, по кислороду $\pm 0,2 \div 0,5 \text{ мл/л}$, по фосфатам $\pm 0,2-0,4 \text{ мкг-ат P/л}$, по нитратам $\pm 10 \text{ мкг-ат N/л}$, по кремнекислоте $\pm 10-20 \text{ мкг-ат Si/л}$, по щелочно-хлорному отношению 0,002-0,003. В Яванском желобе она достигает таких же размеров по кислороду и биогенным элементам, а по солености и щелочно-хлорному отношению в три-четыре раза меньше.

PO ₄ , мкг-ат P/л (n±0,1)	NO ₃ , мкг-ат N/л (n±2)	SiO ₃ , мкг-ат Si/л (n±5)	pH*1 (n±0,05)	
			у верхнего края желоба	у дна
2,2	32	135	7,75	7,55
2,4	35	140	7,70	7,60
2,5	35	145	7,70	7,50
2,5	35	145	7,70	7,60
2,4	35	140	7,75	7,50
2,4	35	140	7,75	7,60
2,4	35	145	7,75	7,60
2,5	35	145	7,70	7,50
2,6	36	150	7,70	7,65
2,3	33	135	7,75	7,60
2,4	35	145	7,70	7,60
2,6	36	150	7,70	7,65
2,2	36	130	7,75	7,60
2,4	35	130*2	7,60	7,50

В заключение рассмотрим химические характеристики различных желобов, в которых не была отмечена изменчивость по вертикали, площади и длине желобов при многолетних исследованиях (табл. 5). Из таблицы видно, что чем ближе к Антарктике расположен тот или иной желоб, т.е. чем менее трансформированной является заполняющая его придонная антарктическая вода, тем меньше ее соленость, содержание фосфатов, нитратов и кремнекислоты, тем больше в ней содержание кислорода (желоба Южно-Сандвичев, Кермадек, Тонга, Перуанско-Чилийский).

В наиболее удаленном от Антарктики Алеутском желобе содержание кислорода падает в среднем на 2 мл/л, а концентрация биогенных элементов увеличивается (фосфатов на 0,4 мкг-ат P/л, нитратов на 4 мкг-ат N/л, кремнекислоты на 20 мкг-ат Si /л) по сравнению с очагами формирования придонной антарктической воды.

В желобах, отделенных от глубоководных Антарктических котловин (с глубинами > 4000-5000 м) большими возвышенностями и высокими хребтами, наблюдается пониженное содержание кислорода и высокие концентрации биогенных элементов. Эти желоба расположены на восточной и западной периферии Тихого океана.

Итак, главные химические черты вод, заполняющих глубоководные желоба Тихого океана и Южно-Сандвичев желоб в Атлантическом океане, следующие: 1) однородность по вертикали, площади (длине) желоба; 2) практическое отсутствие короткопериодной и многолетней изменчивости химического режима; 3) значения химических характеристик вод в желобах равны их величинам на уровне их верхнего края в окружающих водах.

Для желобов Пуэрто-Рико и Романш характерно заполнение их водами антарктического, североатлантического происхождения и смесью этих вод.

В Яванском желобе также возможны ситуации, указанные для желобов Пуэрто-Рико и Романш, с той лишь разницей, что здесь взаимодействуют придонные североиндийские и антарктические воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев Г.М. Донная фауна наибольших глубин Мирового океана. М., "Наука", 1966.
2. Дитрих Г. Общая океанография. М., ИЛ, 1962.
3. Иваненков В.Н. Химические черты глубинных вод Курило-Камчатского желоба. - Сб. "Фауна Курило-Камчатского желоба и условия ее существования". М., "Наука", 1970.
4. Лисицын А.П. Некоторые данные о распределении взвешенных частиц в водах Курило-Камчатской впадины. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 12. М., Изд-во АН СССР, 1955.
5. Муромцев А.М. Основные черты гидрологии Тихого океана. Л., Гидрометеоиздат, 1958.
6. Скопинцев Б.А. Расчет образования и окисления органического вещества в морских водах. - Океанологические исследования, вып. 13. М., "Наука", 1965.
7. Скопинцев Б.А. Потребление кислорода в глубинных водах океана. - Океанология, т. 15, вып. 5, 1975.
8. Сметанкин Д.А. Гидрохимия района Курило-Камчатской глубоководной впадины. Сообщение первое. Некоторые вопросы гидрологии и химии нижней субарктической воды в районе Курило-Камчатской впадины. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 27. М., Изд-во АН СССР, 1958.
9. Степанов В.Н., Булатов Р.П., Панфилова О.Г., Волостных Б.В. Формирование химических и физических полей и динамика вод Карибского моря и Мексиканского залива. - Сб. "Химико-океанографические исследования морей и океанов". М., "Наука", 1975.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Н.Г. Сапронецкая, В.С. Злобин. Скорость поступления кислорода в атмосферу из пересыщенной морской воды	5
Г.С. Коновалов, В.И. Коренева. Вынос натрия и калия с речным стоком в морские бассейны СССР	17
С.А. Брусиловский, Л.А. Лаптева. Основные закономерности распределения хлорид-ионов в иловых водах Каспийского моря	20
Э.М. Мехтиев. О точности расчета ионного стока в водоем	36
М.В. Федосов. Поступление биогенных веществ в океан с суши и из атмосферы	41
В.Л. Мехтиева, Р.Г. Панкина, С.М. Гуриева. Изотопный состав серы водорастворимого сульфата как показатель гидрохимических особенностей водоемов	46
П.Д. Новиков, О.Т. Крылов, Г.И. Сычкова, Б.А. Чепенко. Сорбционное концентрирование меди, никеля, кобальта и урана для определения содержания этих элементов в морской воде	52
В.В. Сапожников. Концентрирование фосфатов за счет работы "биофильтра" в высокопродуктивных районах океана	57
В.В. Сапожников, В.Р. Винтовкин. Вертикальное распределение минеральных и органических соединений азота в зоне Перуанского апвеллинга	60
М.Г. Валяшко, Ю.Н. Гурский. Закономерности формирования химического состава иловых вод Черного моря	67
А.Г. Розанов, А.А. Морозов. О стабильности трисульфида железа	85
Т.В. Яковлева. Распределение меди и никеля в донных отложениях залива Варангер-фьорд	89
М.В. Федосов. Модель для расчета соотношения скоростей воспроизводства растительного органического вещества и снабжение этого процесса биогенными элементами	94
М.П. Максимова. Органический фосфор в водах Индийского океана	97
В.В. Вебер, Д.Е. Гершанович, А.И. Конюхов. Содержание органического вещества и газообразных углеводородов в современных осадках северной части зоны Перуанского течения	114
Т.В. Дроздова, В.А. Чинёнов, М.П. Богачева. Хлорины и металлохлорины в осадках Черного моря	123
Т.И. Горшкова. Органическое вещество осадков Каспийского моря	127
Е.А. Барс, С.С. Коган, З.М. Скульская. Исследование водорастворимых органических веществ современных осадков на примере Среднего и Южного Каспия	140
Г.А. Павлова, О.В. Шишкина. Некоторые данные о содержании иода во фракциях органического вещества донных осадков	145
И.И. Волков, Н.Н. Жабина. Новые методы определения пиритной серы в морских осадках	150
И.И. Волков, Н.Н. Жабина. Фотометрический метод определения элементной серы в морских осадках	157
Н.Я. Коварский, В.И. Голованов, И.С. Пряжевская. Электрофлотация металлов из морской воды	162
А.И. Шереметьева, В.П. Данилов, В.П. Баранник. Исследование процесса поглощения бора из морской воды и рассолов морского типа гидроокисью циркония	165
Т.А. Айзатуллин, А.В. Леонов. Кинетика биохимической трансформации природных и антропогенных веществ в морской экологической микросистеме (математическое моделирование)	169
Н.М. Антонова, О.С. Мочалова, М.П. Нестерова. Влияние солености морской воды на эмульгирующие свойства поверхностно-активных веществ	184
И.А. Немировская, М.П. Нестерова, Н.М. Ануфриева, В.Г. Нейман. Неполарные углеводороды в морских водах	189
А.П. Сурикова, М.П. Нестерова, А.Ф. Лигвинова. "Нормальная" вода и ее роль в определении хлорности и электропроводности морских вод	195
С.А. Назаренко, А.И. Штевнева, Е.В. Грель, А.И. Рябинин. Исследование самоочищающей способности морских вод от солярового масла и ДДТ	200
В.Н. Иваненков. Процессы, управляющие распределением кислорода в океане	206
В.Н. Иваненков. Химические черты вод, заполняющих глубоководные желоба Мирового океана	210

УДК 551.465.7

Скорость поступления кислорода в атмосферу из пересыщенной морской воды. Сапроненская Н.Г., Злобин В.С. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Приводятся скорости обмена кислорода через поверхность раздела морская вода - атмосфера в лабораторных и морских условиях. Установлено, что падение степени насыщения морской воды кислородом с 234-181 до 140% происходит линейно, а далее до 100-95% - по экспоненте. Средняя скорость убыли кислорода из морской воды в атмосферу в лабораторных условиях изменяется в пределах $1,1-8,5 \cdot 10^{-7}$ мл·сек/см².

По материалам суточных станций, выполненных в летний период в Норвежском море, Атлантическом и Индийском океанах, значения коэффициентов диффузии колеблются в пределах $(1,2-1,6) \cdot 10^{-6}$ мл/см²·сек.

Таблиц 6. Иллюстраций 5. Библиогр. 8 назв.

УДК 551.46:54

Вынос натрия и калия с речным стоком в морские бассейны СССР. Коновалов Г.С., Коренева В.И. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Приведены сведения о стоке натрия и калия в морские бассейны с территории СССР, полученные прямым расчетным методом по результатам исследований в течение ряда лет, о содержании натрия и калия в воде притоковых участков наиболее крупных рек в различные гидрологические фазы. Показано изменение в течение года ионного стока натрия и калия отдельных рек в зависимости от водного режима реки.

Интенсивность процесса химической эрозии в бассейнах рек охарактеризована показателем ионного стока. Приведены расчетные данные по выносу натрия и калия с территории СССР в бассейны океанов и морей.

Таблиц 1. Библиогр. 4 назв.

УДК 551.46:54

Основные закономерности распределения хлорид-ионов в иловых водах Каспийского моря. Брусиловский С.А., Лаптева Л.А. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Концентрация хлорид-иона в иловых водах донных осадков является хорошим показателем палеогеографических условий осадконакопления и вместе с тем геохимическим индикатором различных проявлений субмаринной разгрузки. Детальный анализ источников дисперсии концентраций Cl^- -ионов и систематических ошибок определения показывает, что хлорность иловых вод может быть рассчитана по данным анализов водных вытяжек. Выявлены закономерности распределения хлорид-ионов в осадках по вертикали. По результатам более 300 станций построена карта распределения хлорид-ионов в иловых водах поверхностного слоя донных осадков Каспия, на которой выделен ряд аномалий, связанных с субмаринной разгрузкой.

Таблиц 3. Иллюстраций 1. Библиогр. 27 назв.

УДК 551.46:54

О точности расчета ионного стока в водоеме. Мехтиев Э.М. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Существующие методы расчета ионного стока, как правило, не учитывают неоднородность химического состава воды по живому сечению реки, вследствие чего в результате расчетов вкрадывается погрешность. Последняя тем больше, чем больше расход воды и разница между средневзвешенной минерализацией и минерализацией единичной пробы. Для уменьшения погрешности расчета ионного стока реки в водоеме указываются места отбора проб воды на химический анализ и предлагается формула для вычисления выноса ионов.

Таблиц 2. Иллюстраций 1. Библиогр. 10 назв.

УДК 551.46:54

Поступление биогенных веществ в океан с суши и из атмосферы, Федосов М.В. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Показано, что величина поступления в океан с суши биогенных лимитирующих соединений и органических веществ относительно их содержания в слое продуктивного фотосинтеза в сотни и тысячи раз больше, чем это отношение для компонентов основного химического состава океана. Для трех океанов приведены таблицы-схемы, содержащие количественные показатели влияния стока с суши и избытка атмосферных осадков на океанские воды в разных районах и слоях.

Таблиц 4. Библиогр. 11 назв.

УДК 551.46:54

Изотопный состав серы водорастворимого сульфата как показатель гидрохимических особенностей водоемов, Мехтиева В.Л., Панкина Р.Г., Гуриева С.М. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Показана перспективность применения данных об изотопном составе водорастворимого сульфата водоемов для решения отдельных вопросов гидрохимии, как, например, генезис сераорганических соединений и аутигенных сульфидов в морских илах, эволюция солевого состава Мирового океана, характеристика гидрохимических особенностей современных и древних бассейнов. Эффективность применения изотопных методов проиллюстрирована на примере современного и древнего Каспия. Показана генетическая близость всех восстановленных форм серы в осадках и их связь с H_2S , образующимся при бактериальной редукции морского сульфата. Рассчитан изотопный баланс серы в Каспийском море.

Таблиц 1. Иллюстраций 3. Библиогр. 5 назв.

УДК 551.46:54

Сорбционное концентрирование меди, никеля, кобальта и урана для определения содержания этих элементов в морской воде. Новиков П.Д., Крылов О.Т., Сычкова Г.И., Чепенко Б.А. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Разработаны методики сорбционного концентрирования меди, никеля, кобальта и урана из морской воды. Для концентрирования использованы азотсодержащие аниониты АН-2ф и ЭДЭ-10п. Экспериментальным путем выбраны высота и диаметр колонки, скорость фильтрации морской воды, состав элюента, скорость элюирования. Методики могут быть использованы в сочетании с фотометрическим, потенциометрическим и атомно-абсорбционным методами для количественного определения указанных элементов в морской воде.

Таблиц 3. Иллюстраций 1. Библиогр. 5 назв.

УДК 551.46:54

Концентрирование фосфатов за счет работы "биофильтра" в высокопродуктивных районах океана, Сапожников В.В. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Комплексные исследования Перуанского апвеллинга позволили высказать несколько предположений о механизме накопления очень высоких концентраций фосфора в поверхностном слое у берегов Перу. Показано, что участие гидробиятов и детрита создает систему "противотока", которая концентрирует фосфор как в эвфотическом, так и в придонном слоях на Перуанском шельфе. Накопление высоких концентраций фосфора при сравнительно небольших концентрациях аммиака в придонных водах Перуанского апвеллинга свидетельствует о том, что здесь идет минерализация органического вещества по схеме, аналогичной Балтийскому морю.

Библиогр. 4 назв.

УДК 551.46:54

Вертикальное распределение минеральных и органических соединений азота в зоне Перуанского апвеллинга, Сапожников В.В., Винтовкин В.Р. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Впервые непосредственно в экспедиционных условиях определены все минеральные формы азота (нитраты, нитриты, аммонийный азот) и валовый азот, что по-

зволило замкнуть баланс азота и получить представление о трансформации соединений азота по вертикали. Выяснено, что в зоне апвеллинга поверхностный биоценоз резко дефицитен по азоту, а резкое уменьшение концентрации кислорода в подповерхностном слое останавливает процесс регенерации азота на стадии аммонификации.

Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библиогр. 6 назв.

УДК 551.46:54

Закономерности формирования химического состава иловых вод Черного моря. Валяшко М.Г., Гурский Ю.Н. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Проведено детальное изучение химического состава иловых вод в колонках донных отложений Черного моря. Колонки отобраны по системе фациальных профилей на полигонах: северо-западном, рионском, ялтинском, таманском и на профиле мыса Херсонес - Босфор. Установлена связь колебаний солёности и хлорности иловых вод со стратиграфическими и литологическими особенностями донных отложений. В толще новозвксина выделены две зоны, возникшие за счет различной интенсивности вторичного осолонения. Рассматриваются процессы метаморфизации иловых вод и связанные с ними закономерности преобразования анионного и катионного состава. Показана возможность практического применения данных по составу иловых вод и предлагаются критерии для оценки биохимических и миграционных аномалий.

Таблиц 1. Иллюстраций 6. Библиогр. 15 назв.

УДК 546.221

О стабильности трисульфида железа. Розанов А.Г., Морозов А.А. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Сульфид железа, близкий к формуле Fe_2S_3 , получен из раствора трехвалентного железа и Na_2S при pH 9,4 и избытке сульфидных ионов в растворе. Показано, что при снижении pH до 8 и (или) уменьшении концентрации сульфидов в растворе происходит распад трисульфида железа с образованием моносульфида железа - канзита.

Таблиц 1. Иллюстраций 1. Библиогр. 9 назв.

УДК 551.351.2:550.42(268.45-14)

Распределение меди и никеля в донных отложениях залива Варангер-фьорд. Яковлева Т.В. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Изучалось распределение меди и никеля в алевритовых илах залива Варангер-фьорд (Баренцево море) по мере удаления от устья р. Печенги, дренирующей породы с медно-никелевым оруднением. Аномалии по металлам прослеживаются в море на расстоянии 55 км для меди и 30 км для никеля. Наибольшую роль в распределении металлов играют удаление от источника выноса металлов и глубина моря; литологический состав имеет подчиненное значение, а вертикальная зональность в разрезе осадков не установлена.

Таблиц 2. Иллюстраций 3. Библиогр. 8 назв.

УДК 551.46:54

Модель для расчета соотношения скоростей воспроизводства растительного органического вещества и снабжения этого процесса биогенными элементами. Федосов М.В. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

В формулу для расчета соотношения скоростей воспроизводства и снабжения введены: время, соответствующее средней продолжительности жизни фитопланктона, и процент биохимически нестойкого органического вещества.

Библиогр. 10 назв.

УДК 551.464.618

Органический фосфор в водах Индийского океана. Максимова М.П. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Впервые обобщены первичные материалы экспедиционных исследований на акватории к северу от 40° ю.ш. (южнее имеются лишь данные единичных анали-

зов). Для этой акватории впервые построены карты $P_{орг}$; изучены закономерности распределения по площади и вертикали, установлена зависимость $P_{орг}$ в поверхностной структурной зоне океана от продуктивности фитопланктона, а в промежуточных, глубинных и придонных водах — от генетической природы водных масс; оценены запасы $P_{орг}$, составляющие около 643 млн. т — порядка 5% от $P_{вал}$.

Таблиц 4. Иллюстраций 4. Библиогр. 29 назв.

УДК 551.46:54

Содержание органического вещества и газообразных углеводородов в современных осадках северной части зоны Перуанского течения. Вебер В.В., Гершанович Д.Е., Кожухов А.И. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Содержание органического вещества в современных осадках северной части зоны Перуанского течения изменяется от 0,6 до 21%. Наибольшие концентрации характерны для относительно мелководных глинисто-диатомовых осадков. Содержание ОВ характеризуется повышенными величинами гуминовых коэффициентов, достигающими в пробах с максимальным количеством органического вещества 50-90%. Содержание битумоидов в этих же пробах превышает 1% (до 1,4% и более). В осадках установлены газообразные углеводороды от этана до гексана. Их генерация затухает с глубиной.

Таблиц 4. Иллюстраций 4. Библиогр. 12 назв.

УДК 551.46:54

Хлорины и металлохлорины в осадках Черного моря. Дроздова Т.В., Чинёнов В.А., Богачева М.П. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

В поверхностных слоях осадков и по разрезам колонок центральной части Черного моря и Днепровского лимана определяли хлорофилл, феофитин и металлопорфирины. Наиболее высокое содержание хлорофилла и феофитина обнаружено в осадках древнечерноморских отложений, наименьшее — в осадках Днепровского лимана. Методом ЭПР во всех битумоидах, выделенных из осадков Черного моря, обнаружено присутствие медьхлоринов. Получены характерные спектры ЭПР Cu^{2+} , идентичные спектру ЭПР меди, находящейся в комплексе с этиопорфирином (синтетическим). Установлено отсутствие металлопорфиринов, а также ванадия в битумоидах осадков.

Таблиц 1. Иллюстраций 3. Библиогр. 8 назв.

УДК 551.46:54

Органическое вещество осадков Каспийского моря. Горшкова Т.И. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Показана динамика органического вещества в осадках Каспийского моря за период 1932-1970 гг., обусловленная резким падением уровня Каспия, особенно в 30-е и 40-е годы. Приведена схема распределения ОВ в верхнем слое осадков Каспийского моря, которая показывает уменьшение содержания ОВ в восточной части и некоторое увеличение в отдельных участках западной части Северного Каспия в связи с изменением механического состава осадков и уменьшением продуктивности фитопланктона и бентоса. Наибольшим количеством ОВ отличаются глубоководные осадки Среднего и Южного Каспия, причем в Южном Каспии количество ОВ постепенно увеличивается за счет грязевых извержений и промысловой добычи нефти.

Таблиц 6. Иллюстраций 8. Библиогр. 22 назв.

УДК 550.84:552.52(262.81)

Исследование водорастворимых органических веществ современных осадков на примере Среднего и Южного Каспия. Барс Е.А., Коган С.С., Скульская З.М. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Приводятся результаты исследований илов Каспийского моря с целью изучения особенностей накопления и преобразования водорастворимых органических веществ. Описана методика изучения органических веществ уплотненных илов,

остающихся после отжима иловых вод. Даны содержания и некоторые характеристики состава ОВ иловых вод и уплотненных илов различных стратиграфических горизонтов.

Таблиц 1. Иллюстраций 1. Библиогр. 3 назв.

УДК 551.46:54

Некоторые данные о содержании иода во фракциях органического вещества донных осадков. Павлова Г.А., Шишкина О.В. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Рассматриваются данные об иоде, связанном с отдельными фракциями органического вещества осадков разного типа. Показано, что в восстановленных осадках шельфа и склона иод в органическом веществе содержится главным образом в битумоидах и в первой щелочной фракции. При экстракции иода из окисленных осадков с низким содержанием органического вещества и высокой концентрацией иода он переходит в основном в щелочные фракции (> 70%), тогда как в битумоидах его содержится только 9%.

Анализ данных показывает, что при вносе иода в осадки окраинных районов океана и морей большую роль играют организмы, при жизни концентрирующие иод. В пелагические же осадки иод вносится в процессе медленной седиментации путем сорбции его из водной толщи минеральными частицами и органическим детритом.

Таблиц 1. Иллюстраций 1. Библиогр. 21 назв.

УДК 551.46:54

Новые методы определения пиритной серы в морских осадках. Волков И.И., Жабина Н.Н. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Описываются разработанные авторами новые методы определения пиритной серы в морских осадках, основанные на разложении пирита с выделением сероводорода с помощью металлического хрома и раствора CrCl_2 в солянокислой среде. Определение заканчивается иодометрическим титрованием. Показано, что органически связанная сера современных осадков при определении серы пирита указанными методами практически не затрагивается.

Таблиц 2. Иллюстраций 1. Библиогр. 12 назв.

УДК 543.70

Фотометрический метод определения элементной серы в морских осадках. Волков И.И., Жабина Н.Н. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Описан быстрый фотометрический метод определения микрограммовых количеств элементной серы восстановлением ее на холоду раствором CrCl_2 до H_2S с последующим определением последнего в виде метиленовой синей. Определение проводится непосредственно в ацетоновом растворе элементной серы после ее экстракции из морских осадков.

Таблиц 3. Иллюстраций 2. Библиогр. 8 назв.

УДК 621.35

Электрофлотация металлов из морской воды. Коварский Н.Я., Голованов В.И., Пряжевская И.С. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Исследована возможность извлечения гидроокиси магния и микроэлементов из морской воды при ее электролизе с одновременной флотацией продуктов электролизным водородом без применения каких-либо добавочных реагентов. Предложен способ получения гидроокиси магния в катодной части электролизера с электропроводящей мембраной (катионо-, анионообменной и др.). Изучено влияние условий электрофлотации (плотности тока, конструкции электролизера) на эффективность процесса флотации и качество получаемого продукта.

Иллюстраций 2. Библиогр. 4 назв.

УДК 546.27:546.831.36

Исследование процесса поглощения бора из морской воды и рассолов морского типа гидроокисью циркония, Шереметьева А.И., Данилов В.П., Баранник В.П. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Изучено влияние pH, состава раствора, температуры и условий синтеза сорбента на процесс извлечения бора из морской воды и рассолов морского типа гидроокисью циркония. Установлено, что в процессе поглощения образуются комплексные оксогидрособоратоцирконаты натрия переменного состава. Исследована их устойчивость в воде, растворах кислоты и щелочи.

Иллюстраций 3. Библиогр. 8 назв.

УДК 577.472.551.64:591.505.628.394

Кинетика биохимической трансформации природных и антропогенных веществ в морской экологической-микросистеме (математическое моделирование). Айзатуллин Т.А., Леонов А.В. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Представлена жесткая портретная математическая модель трансформации фосфорсодержащих соединений и биохимического потребления кислорода (БПК) в изолированной морской химико-экологической системе. В уравнениях кинетики утилизации субстратов микроорганизмами отражены взаимозаменяемость отдельных соединений фосфора и специфичность утилизации питательных веществ из многосубстратных систем. С помощью модели имитируется полученная в экспериментах динамика функционирования системы при 10, 15 и 20°C, определены температурные зависимости констант и рассчитывается прогностический вариант динамики системы при 5 и 25°C. Определены кинетические характеристики БПК и оценены значения энергии активации БПК.

Таблиц 2. Иллюстраций 10. Библиогр. 17 назв.

УДК 551.46:54

Влияние солености морской воды на эмульгирующие свойства поверхностно-активных веществ. Антонова Н.М., Мочалова О.С., Нестерова М.П. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Рассматриваются результаты исследований влияния солености морской воды на эмульгирующие свойства поверхностно-активных веществ, используемых в качестве компонентов химических средств, применяемых для борьбы с нефтяными загрязнениями на поверхности водоемов. Результаты проведенного исследования показали, что диспергаторы на основе исследованных ПАВ являются эффективными средствами удаления тонких пленок при разливе нефти на море.

Иллюстраций 4. Библиогр. 6 назв.

УДК 551.46:54

Неполярные углеводороды в морских водах. Немировская И.А., Нестерова М.П., Ануфриева Н.М., Нейман В.Г. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

В работе рассматриваются результаты определений содержания неполярных углеводородов по результатам, полученным в рейсах 16 и 18 НИС "Академик Курчатов", рейсах 12 и 13 НИС "Дмитрий Менделеев" и рейсах 55, 56 НИС "Витязь" в Балтийском и Средиземном морях, в северо-западной части Тихого океана и экваториальной части Индийского океана. Наибольшие концентрации углеводородов обнаружены в районах интенсивного судоходства и крупных промышленных центров. В открытой части Тихого океана и Японского и Охотского морей содержание углеводородов незначительно.

Таблиц 1. Иллюстраций 4. Библиогр. 5 назв.

УДК 551.46:54

"Нормальная" вода и ее роль в определении хлорности и электропроводности морских вод. Цурикова А.П., Нестерова М.П., Литвинова А.Ф. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Рассматриваются результаты исследований по усовершенствованию методов изготовления и контроля качества советской "нормальной" морской воды и советских солемеров. Представлены результаты участия лаборатории в междуна-

родной интеркалибрации солемеров. Рассматриваются результаты исследований связи между относительной электропроводностью, соленостью и хлорностью морских вод, в частности вод Черного моря.

Таблиц 2. Библиогр. 12 назв.

УДК 551.464: 628.5

Исследование самоочищающей способности морских вод от солярового масла и ДДТ. Назаренко С. А., Штевнева А. И., Грель Е. В., Рябинин А. И. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Исследована скорость деградации солярового масла и ДДТ в лабораторных условиях на образцах черноморской воды в зависимости от физико-химических и микробиологических факторов. В соляровом масле идентифицировано 2-3 фракции, каждая из которых деградирует по закону скорости реакции первого порядка с собственной величиной периода полураспада.

ДДТ деградирует по закону скорости реакции первого порядка с периодом полураспада в зависимости от внешних условий от 90 до 150 суток. Предложены методики расчета допустимых сбросов нефтепродуктов и ДДТ в морские водоемы при определенных условиях экстраполяции лабораторных условий на естественные.

Таблиц 2. Иллюстраций 3. Библиогр. 3 назв.

УДК 551.465

Процессы, управляющие распределением кислорода в океане. Иваненков В. Н. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Показан вклад в формирование поля кислорода процессов продуцирования кислорода при фотосинтезе и его расходования при биохимическом окислении органических веществ на различных глубинах, роль процессов обмена кислорода между океаном и атмосферой и процессов переноса кислорода при вертикальной и горизонтальной адвекции вод. Дано объяснение механизма образования и существования максимумов и минимумов кислорода в воде океанов.

Таблиц 2. Библиогр. 12 назв.

УДК 551.465

Химические черты вод, заполняющих глубоководные желоба Мирового океана. Иваненков В. Н. Сб. "Химико-океанологические исследования". М., "Наука", 1977.

Обобщены имеющиеся материалы по гидрохимии глубоководных желобов в Тихом, Атлантическом и Индийском океанах. Показаны закономерности распределения химических характеристик, короткопериодная и многолетняя изменчивость химического режима и различия химических параметров вод разных желобов.

Таблиц 5. Библиогр. 9 назв.

1 р. 97 к.

2271